

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE-FRANÇOIS CASALS

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DUPLICATIVE DES CÉTONES α -ÉTYLÉNIQUES: RÉDUCTION D'ACÉTYL-1 CYCLO OLÉFINES DE LA SÉRIE DU CYCLOPENTÈNE ET DU CYCLOHEXÈNE. SYNTHÈSE DE CÉTOLS TRICYCLIQUES A NOYAUX SATURÉS CONDENSÉS ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. PRÉVOST,

KASTLER,

WIEMANN.

Président.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1962

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE-FRANÇOIS CASALS

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DUPLICATIVE DES
CÉTONES α -ÉTYLÉNIQUES : RÉDUCTION D'ACÉTYL-1 CYCLO OLÉFINES
DE LA SÉRIE DU CYCLOPENTÈNE ET DU CYCLOHEXÈNE. SYNTHÈSE
DE CÉTOLS TRICYCLIQUES A NOYAUX SATURÉS CONDENSÉS ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST,

Président.

KASTLER,
WIEMANN.

} *Examineurs.*



CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUGUÉ.....	T	Statistiques Mathématiques.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	ULRICH	T	Physiologie Végétale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appliquée.
PREVOST	T	Chimie organique.	KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	CHADEFAUD	T	Botanique.
WYART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
TEISSIER	T	Zoologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie Végétale (Orsay).	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comparées.
MONNIER	T	Physiologie Générale.	EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	PISOT	T	Techn. Mathém. de la Phys.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	ROCH	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
DRACH	T	Zoologie.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	RIZET	T	Génétique (Orsay).
EPHRUSSI	T	Génétique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique Théorique.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
MORAND	T	Physique Enseignement.	LEVY M.	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DANJON	T	Astronomie.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LEDERER	T	Chimie biologique.
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation).
EICHHORN	T	Botanique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	COTTE	T	Physique électricité.
THELLIER	T	Physique du Globe.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.	OLMER	T	Énergétique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
QUELET	T	Chimie organique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	BUSER	T	Physiologie comparée.
JUNG	T	Micrographie.	CAMUS	T	Physiologie Végétale B.M.P.V.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	MOYSE	T	Physiologie Végétale (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	NOIROT	T	Évolution des Êtres Organisés.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
AMIEL	T	Chimie générale.	POSSOMPES	T	Zoologie.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
MATHIEU J. P.	T	Physique (Optique).	TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radio-activité.
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	TONNELAT	T	Biologie Physico-chimique.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	VILLE	T	Économétrie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.	DODE	T	Chimie (Orsay).
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).	FREYMANN	T	Recherches Physiques.
JOST	T	Physiologie comparée.	GUINOCHET	T	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay).
PORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
NORMANT	T	Synthèse organique générale.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
BENARD	T	Chimie Minérale.	DENY	T	Mathématiques Générales (Orsay).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.

LUCAS G. T Géologie.
 ALLARD T Chimie Physique.
 BERTHELOT T Phys. Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay).
 BRICART T Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
 M^{me} ALBE-FESSARD . T Psychophysiologie.
 FRIEDEL T Physique des Solides (Orsay).
 JULIA M. T Études des Moléculaires naturelles complexes.
 LENDER T Biologie Animale S.P.C.N. (Orsay).
 MAGAT T Physico-chimie des radioéléments.
 M^{lle} QUINTIN T Electrochimie.
 MONOD T Chimie du métabolisme.
 BENOIT T Physiologie animale (Orsay).
 DE POSSEL T Analyse numérique.
 CHARLOT T Chimie analytique.
 HAISSINSKY T Radiochimie.
 LEMEE T Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).
 GUÉRIN T Chimie M.P.C. (Orsay).
 CHATELET M. T Chimie (P.C.B.).
 JEAN T Physique Nucléaire (Orsay).
 MATTLER T Physique (S.P.C.N.).
 MICHEL L. T Phys. Théor. des Hautes Énergies (Orsay).
 BERGERARD T Zoologie (Orsay).
 BERTEIN T Électronique (Orsay).
 BOUSSIÈRES T Chimie des Radioéléments (Orsay).
 M^{me} COUTURE T Thermodynamique et Mécanique physique.
 ELLENBERGER T Géologie appliquée sur le terrain.
 FRANC. T Biologie animale (P.C.B.).
 SCHNELL T Botanique tropicale (Orsay).
 STOLKOWSKI T Physiologie générale.
 ACHER T Chimie Biologique (Orsay).
 BAUDOIN T Biologie animale (P.C.B.).
 BEAUMONT T Biologie animale (S.P.C.N.).
 BLAMONT T Géophysique Ionosphère.

BOURREAU T Botanique.
 CURIE D. T Physique (M.G.P.).
 DURAND-DELGA T Géologie
 FREON T Chimie organique (Orsay).
 HELLER T Physiologie végétale.
 TORTRAT T Calcul des Probabilités.
 CAILLEUX T Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN T Physique (S.P.C.N.).
 DAUDEL T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théorique et à la Physique nucléaire.
 M^{lle} FOURCROY T Biologie Végétale (S.P.C.N.).
 M^{me} CHOQUET-BRUAT T Mécanique Analytique et Mécanique céleste.
 M^{lle} VEIL T Physiologie Générale.
 LWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK T Mécanique Physique et Expérimentale.
 LACOMBE T Métallur. des métaux Nucléaires.
 BROCHARD T Physique P.C.B. (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIRE T Géographie physique et Géologie Dynamique.
 COMOLET T Mécanique des Fluides.
 CORABŒUF T Physiologie Animale.
 DELLOUE T Physique de l'exosphère.
 GORENFLOT T Botanique II (Orsay).
 HOUILLON T Biologie Animale (P.C.B.).
 JULLIEN J. T Chimie (P.C.B.).
 MALGRANGE T Technique Mathématique de la Physique.
 OLIVIER T Anthropologie.
 NOZERAN T Botanique II (Orsay).
 BLANC-LAPIERRE . T Physique E.N.S. (Orsay).
 CHEVAUGEOM T Botanique (Orsay).

Secrétaire général. R. POUILLAIN.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552023_0027

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A TOUTE MA FAMILLE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. WIEMANN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Structurale de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur J. WIEMANN.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude qu'il n'a cessé de me témoigner, ainsi que pour l'aide constante, les conseils précieux et les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de son exécution.

Je remercie très vivement M. le Professeur Ch. PRÉVOST qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et qui m'a toujours conseillé de façon éminente.

Mes remerciements les plus vifs vont également à M. le Professeur A. KASTLER qui a bien voulu examiner ce travail et accepter de faire partie du jury de ma thèse.

J'exprime ma gratitude à M. le Professeur FREYMANN

qui a bien voulu se charger de la prise d'une partie des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire et dont les conseils dans cette technique m'ont été très précieux.

Que tous mes camarades de Laboratoire trouvent ici mes remerciements chaleureux pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée en particulier pour l'exécution des spectres en infrarouge et ultraviolet et pour la chromatographie en phase vapeur.

Je remercie le service de Microanalyse de l'École Normale Supérieure pour toutes les microanalyses du présent travail.

Je remercie enfin M. le Docteur A. MELERA de la firme VARIAN A. G. de Zurich qui a bien voulu mettre son spectromètre à ma disposition et qui m'a prodigué amicalement de nombreux conseils.

INTRODUCTION

Le but du présent travail est d'étudier la réduction par l'amalgame de sodium dilué de méthyl-cétones α -éthyléniques dans lesquelles la double liaison appartient à un cycle pentanique ou hexanique et de généraliser à cette série de cétones les résultats obtenus dans le cas de nombreuses cétones plus simples par J. WIEMANN et son école (1). L'étude de ces cétones nous a permis de constater outre l'intervention d'effets stériques importants une certaine stéréospécificité de la réduction.

Parmi les cétones faisant l'objet de ce travail une seule à notre connaissance, le méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène, a été soumise à la réduction duplicative par PERKIN en 1890 (2). Cet auteur a obtenu des produits différents des nôtres, toutefois il en a abandonné rapidement l'étude sans fournir de structure certaine.

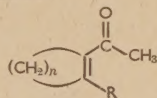
Après avoir rappelé la préparation des cétones étudiées et le mécanisme envisagé, nous exposerons les propriétés et les méthodes d'établissement de la structure des produits de réduction duplicative et de leurs produits de déshydratation et de déshydrogénation. Certains des corps obtenus dérivent d'un système tricyclique encore inconnu dont l'étude est amorcée ici.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

OBTENTION DES CÉTONES ÉTUDIÉES

En vue de déterminer l'action éventuelle sur le cours de la réduction de la taille et de la substitution du cycle, ainsi que celle de l'encombrement du système α -énone nous avons restreint le présent travail à l'étude des cétones juxtacycliques α -éthyléniques acétylées de la forme générale (ci-contre) suivantes :



l'acétyl-1 cyclopentène $n = 3$, $R = H$ (I); le méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène $n = 3$, $R = CH_3$ (II); l'acétyl-1 cyclohexène $n = 4$, $R = H$ (III); l'isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène (IV), le pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentène-1 (V).

Aucune de ces cétones n'étant commerciale mais toutes étant déjà connues nous avons été conduit à adapter les préparations décrites, en général pour de faibles quantités, à l'obtention de quantités importantes de cétones de pureté suffisante.

Seul l'isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène existe en faible quantité à l'état naturel dans l'essence d'Eucalyptus globulus (L.), d'où il fut extrait par H. SCHMIDT (3). Une synthèse récente de cette cétone a été décrite (4) mais semble difficile à transposer à l'échelle préparative. La présente étude a été menée à l'aide de 10 g de la cétone naturelle qui nous ont été fournis aimablement par le Docteur H. SCHMIDT que nous tenons à remercier très vivement ici. Après douze années en tube scellé le produit était à peine coloré, et nous l'avons donc utilisé sans purification.

Préparation de l'acétyl-1 cyclopentène (I).

La méthode ayant fourni le meilleur rendement consiste à additionner à basse température le chlorure d'acétyle sur le cyclopentène. Nous avons opéré en présence de chlorure stannique dans le chlorure de méthylène anhydre.

La cétone β -chlorée (acétyl-1 chloro-2 cyclopentane) isolée intermédiairement perd facilement HCl par ébullition avec de la diéthylniline ou de la γ -collidine. Le rendement global atteint 75 %. Le remplacement du chlorure d'acétyle par l'anhydride acétique, s'il a l'avantage de fournir directement la cétone éthylénique conduit par contre à une forte proportion d'acétate de cyclopentyle facilement décelé par le spectre IR et la chromatographie en phase vapeur et qui ne peut être éliminé par distillation.

Préparation de l'acétyl-1 cyclohexène (III).

La différence des points d'ébullition de la cétone éthylénique et de l'acétate de cyclohexyle (200° et 175° sous 760 mm) permet une séparation aisée par distillation. Nous avons donc utilisé la réaction de l'anhydride acétique sur le cyclohexène en présence de $SnCl_4$. La quantité d'acétate formée reste toutefois très faible si l'on opère à basse température mais on isole malgré l'emploi de l'anhydride acétique 10 à 15 % d'une cétone chlorée qui perd spontanément HCl en donnant un second jet d'acétyl-1 cyclohexène. Le rendement est ainsi porté à 80 % par rapport à l'anhydride acétique après un tour de distillation.

Préparation du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène (II).

L'octane dione-2,7 étant facilement accessible par réduction duplicative de la méthyl-vinyl cétone (5) nous nous sommes adressés à la crotonisation interne de cette dicétone en présence de potasse éthanolique concentrée pour préparer le méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène (6). Nous avons adapté les méthodes déjà décrites à la préparation en quantité importante.

Préparation du pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentène-1 (V).

Nous avons préparé cette cétone d'après KOLOBIELSKI et WIEMANN (7) par réduction de l'oxyde de mésityle et déshydratation des cétols formés. Nous avons toutefois remplacé les acides minéraux utilisés par les auteurs par l'acide paratoluène sulfonique, l'eau formée étant entraînée azéotropiquement par du benzène.

Vérification de la pureté des cétones utilisées.

Pour chaque cétone nous avons préparé un échantillon type par régénération à partir de la semi carbazone selon la technique de NAVES et ARDISIO (8).

La comparaison des spectres IR et UV des cétones

préparées, avec les spectres correspondants des échantillons de référence permet la préparation de produits de pureté constante.

Pour chacune des cétones étudiées nous avons pu constater la présence de quelques % (2 à 6 %) d'une impureté plus volatile se concentrant dans les fractions de tête de distillation et facilement décelée par C.P.P.V. Cette impureté a été identifiée dans chaque cas par spectrographie en IR et UV comme étant une forme non conjuguée de la cétone éthylénique. Cette forme non conjuguée se retrouve dans les échantillons régénérés à partir des semi carbazones ce qui indique l'existence d'un équilibre identique à celui existant entre les formes $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ de nombreuses cétones éthyléniques, par exemple l'oxyde de mésityle (9).

La présence de la forme β -éthylénique dans la cétone conjuguée est d'ailleurs sans importance pour la réduction de cette dernière.

Les modes opératoires et les constantes physico-chimiques des cétones préparées sont décrits dans la partie expérimentale.

CHAPITRE II

MÉCANISME ET ORIENTATION DE LA RÉDUCTION

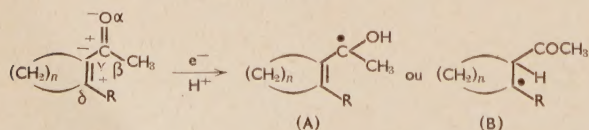
La réduction chimique des cétones α -éthyléniques étant une réaction hétérogène, dépend de nombreux facteurs : potentiel d'oxydo réduction du réducteur, surface, milieu réactionnel, agitation, température. Nous avons effectué toutes nos réductions dans des conditions identiques en utilisant l'amalgame de sodium à 2,5 % au voisinage de 0°, nous bornant à constater que la réduction par le zinc et l'acide acétique conduit pour chacune des cétones étudiées aux mêmes produits ; les rendements seuls variant : diminution des produits de réduction duplicative et augmentation des produits de réduction simple. Nous avons ainsi écarté dans ce travail l'étude des rendements en fonction du potentiel de l'agent réducteur ou de la température.

I. — Mécanisme de la réduction duplicative des cétones α -éthyléniques.

L'étude polarographique effectuée par PASTERNAK (10) a prouvé que le premier stade de la réduction est souvent réversible et se fait avec production d'un radical. Nous admettons que ce mécanisme intervenant dans les conditions de la réduction polarographique est généralisable aux conditions des réductions préparatives, en particulier au cas de l'amalgame de sodium.

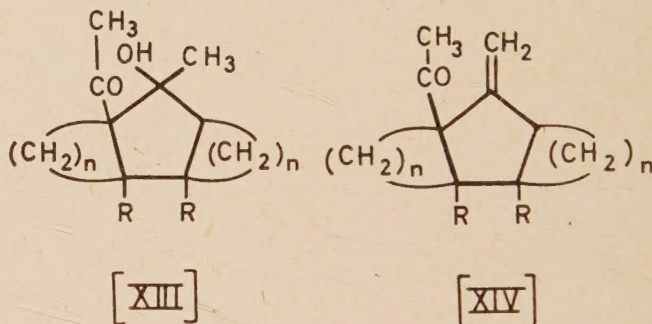
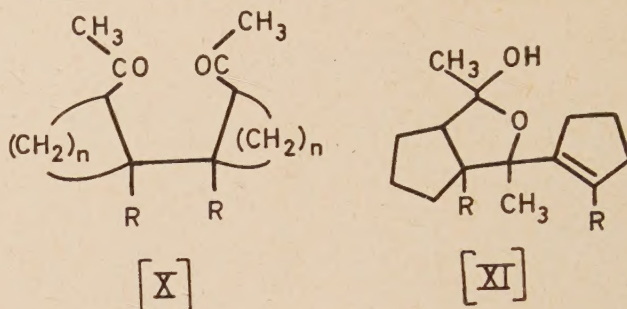
Le mécanisme radicalaire développé par J. WIEMANN (1) pour expliquer l'orientation de la réduction des aldéhydes et cétones α -éthyléniques permet de rendre compte de la formation de tous les produits obtenus dans nos réductions.

Son extension au cas de nos cétones peut se résumer comme suit en remarquant que l'acte primordial de la réduction est la fixation d'un électron sur l'un ou l'autre des centres positifs du système conjugué soit en β soit en δ . La capture additionnelle d'un proton conduit à un radical libre. L'addition de l'électron sur le pôle β fournit le radical (A), sur le pôle δ le radical (B) :



La soudure de 2 radicaux forme (A) conduit à l' α -glycol bitertiaire symétrique de doublement, la soudure de 2 radicaux forme B à une dicétone- ϵ (X). La soudure d'un radical

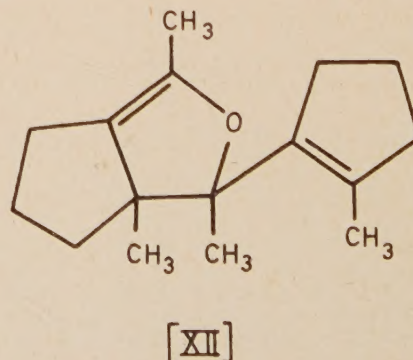
A et d'un radical B conduit à une hydroxy-cétone qui comme dans le cas des cétones plus simples : oxyde de mésityle par exemple (11) se cyclise en hydroxy furannique (XI)



Celui-ci peut ultérieurement se déshydrater en dihydrofurannique correspondant (XII). La cétolisation intramoléculaire de la dicétone (X) conduit à un cétole tricyclique (XIII), ou à son produit de déshydratation (XIV). Par fixation d'un électron et d'un proton le radical (A) conduit également à l'alcool α -éthylénique, le radical (B) à la cétone saturée correspondant à une réduction simple.

II. — Orientation de la réduction par l'amalgame de sodium des cétones étudiées.

Pour aucune des cétones étudiées la réduction n'a permis d'accéder à l' α -glycol de duplication et l'alcool α -éthylénique de réduction simple n'a été isolé en très faible quantité que dans le cas de la réduction de l'acétyl-1 cyclohexène. Il en résulte que le radical A n'est sans doute pas formé ou s'il l'est sa soudure est très empêchée. Toutefois dans le cas de la réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 nous avons pu isoler (Rdt = 8 %) le composé dihydrofurannique : triméthyl-1,2,4 (méthyl-2 cyclopentène-1) yl-2 $\Delta^{4,5}$ oxo-3 bicyclo-(3,3,0) octane : $C_{16}H_{24}O$ (XII)



que nous avons identifié par l'analogie de ses propriétés physico-chimiques (IR, UV constante diélectrique) avec celles de produits analogues connus (12) et sa transposition partielle en milieu acide en cétone éthylénique (XIV) comme le fait le furannique obtenu par réduction de l'oxyde de mésityle (13).

Il est à remarquer que ce dérivé dihydrofurannique est obtenu dans un cas où le pôle δ est totalement substitué comme dans l'oxyde de mésityle. Une analyse de cette question sera trouvée dans (14).

La réduction fournit avec de bons rendements les dicétones (X) et leurs cétoles de cyclisation (XIII) ce qui prouverait que l'électron se fixe presque exclusivement sur le pôle δ entraînant la formation prédominante du radical (B). D'autre part nous avons isolé dans tous les cas les cétones saturées provenant de l'hydrogénation chimique sans duplication de la cétone de départ.

Le principal produit de réduction duplicative est dans tous les cas d'un mélange des isomères des cétoles- β . Ceux formés à partir des cétones à cycle penténique constituent une classe de corps nouveaux renfermant trois cycles pentaniques accolés pour lesquels nous avons proposé la dénomination « Ternipentalane-1,3 » (15) en accord avec la nomenclature DYSON, TAYLOR, PATTERSON (16).

Ces cétoles sont facilement ouverts en dicétones (X) l'opération inverse n'a pu par contre être effectuée, il paraît difficile de considérer les dicétones comme intermédiaires dans la formation des cétoles. Les deux produits seraient plutôt formés conjointement dans la réduction.

CHAPITRE III

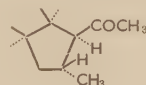
ÉTUDE DES CÉTONES DE RÉDUCTION SIMPLE

I. — Identification des cétones de réduction simple.

Les cétones cyclaniques provenant de l'hydrogénation des cétones de départ sont des composés connus. Nous

avons toutefois préparé dans chaque cas un échantillon authentique par hydrogénation catalytique de la cétone α -éthylénique. Nous avons pu ainsi identifier les cétones saturées isolées dans les produits de réduction par comparaison des spectres IR, par C.P.V.P., et par l'épreuve du point de fusion en mélange des dérivés caractéristiques.

Dans le cas où $R = CH_3$ (cétones II et V) les cétones saturées fournies par la réduction (VII et IX) sont les composés *trans*, comme cela se produit en général dans les réductions chimiques. Toutefois il faut remarquer que les formes *cis* des cétones (VII et IX) sont très instables



et se transforment en forme *trans* (17, 18) cette dernière étant trouvée en quantité prépondérante même dans les hydrogénations catalytiques des cétones éthyléniques (II) et (V).

II. — Rendements et encombrement stérique.

Le rendement en cétones de réduction simple dépend d'une part de l'agent de réduction utilisé, d'autre part de l'encombrement stérique de la cétone de départ. La proportion de cétone saturée est plus importante avec le zinc qu'avec l'amalgame de sodium. Il semblerait que par suite des électrons mobiles du sodium les radicaux libres forme B soient nombreux à la surface du métal entraînant une augmentation des produits de duplication.

La proportion de cétone saturée croît également avec l'encombrement de la cétone de départ en même temps que diminue celle des produits de duplication. Les radicaux B formés se soudent d'autant plus difficilement qu'ils sont plus encombrés. Cet encombrement se traduit par une diminution du coefficient d'extinction molaire en UV (ϵ) de la cétone de départ.

Nous avons résumé dans le tableau I les rendements en cétones de réduction simple.

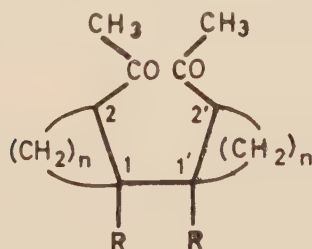
TABLEAU I

Cétone réduite	(U ϵ V)	Cétone saturée de réduction simple	Réducteur	Rendement %
(I)	12 500	Cyclopentyl methyl cétone (VI)	Zn + AcOH	30
			(Hg)Na	4-6
(III)	12 300	Cyclohexyl methyl cétone (VIII)	Hg Na	4-6
(IV)	11 400	Non isolée	Hg Na	4-6
(II)	10 000	méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane <i>trans</i> (VII)	Zn + AcOH	30
			(Hg) Na	10-12
(V)	6 200	Pentaméthyl-2,2,3,3,5 acétyl-1 cyclopentane <i>trans</i> (IX)	Zn + AcOH	40
			(Hg) Na	60

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES DICÉTONES OBTENUES
PAR RÉDUCTION CONDENSATRICEI. — Conditions d'obtention des dicétones
et aspect stéréospécifique de la réaction.

Comme dans le cas de cétones α -éthyléniques linéaires plus simples, méthyl-vinyl-cétone, méthyl-isopropényl-cétone (1) et même de cétones cycliques α -éthyléniques telle la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (19) la réduction des cétones étudiées ici, par l'amalgame de sodium dans les conditions que nous avons utilisées conduit aux dicétones de formule générale (X) :



[X]

(X_a) R = H, n = 3(X_b) R = CH₃, n = 3(X_c) R = H, n = 4

La dicétone ϵ n'est isolée directement avec un bon rendement dans les produits de réduction que lorsque la chaîne carbonée entre les 2 groupes acétyle ne porte pas de substituant autre que les cycles, c'est-à-dire R = H (acétyl-1 cyclohexène, acétyl-1 cyclopentène, isopropényl-4, acétyl-1 cyclopentène). Ceci est à rapprocher du fait que la réduction de la méthyl-vinyl-cétone fournit l'octane dione 2,7 alors que celle de l'oxyde de mésityle ne fournit pas la tétraméthyl-4,4,5,5, octane dione-2,7 mais son produit de céto-lisation.

Avant de décrire les dicétones- ϵ obtenues il nous faut remarquer que leur formule générale donnée plus haut comporte en 1,2,1' et 2' quatre carbones asymétriques entraînant l'existence de 6 formes stéréoisomères appartenant à deux séries :

La série *syn* :

comprenant les formes *cis-syn-cis* (*meso*) ;
trans-syn-trans (*meso*) ;
cis-syn-trans (*d, l*) ;

et la série *anti* :

comprenant les formes *cis-anti-cis* (*d, l*) ;
trans-anti-trans (*d, l*) ;
cis-anti-trans (*d, l*) .

Dans les trois cas où la réduction condensatrice fournit directement la dicétone (acétyl-1 cyclohexène, acétyl-1 cyclopentène, isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène), nous n'avons pu isoler du mélange réactionnel qu'une seule forme de dicétone bien cristallisée du point de fusion très net. Nous en déduisons donc que la réduction de ces trois cétones du moins en ce qui concerne la formation des dicétones et nos conditions opératoires est stéréospécifique.

Dans le cas de l'acétyl-1 cyclohexène la dicétone formée (X_c) a été identifiée sans ambiguïté comme étant le diacétyl-2,2' dicyclohexyle forme *cis-syn-cis*.

L'obtention stéréospécifique de dicétones sous la forme *syn* possédant un centre de symétrie nécessite si l'on admet le mécanisme radicalaire exposé plus haut (chap. II) la soudure préférentielle d'un radical forme B avec son inverse optique, les 2 radicaux étant symétriques l'un et l'autre par rapport à un plan lors de la soudure.

La stéréospécificité rencontrée ici lors de la réduction condensatrice a déjà été signalée dans un cas très voisin par M^{lle} R. MONOT (20). Il s'agissait alors de la réduction mixte aldéhyde-cétone par le système Zinc-Acide acétique. L' α -glycol mixte formé lors de cette réduction paraît être pour certains couples entièrement sous forme érythro.

II. — Monographies et propriétés des dicétones.

A. Réduction de l'acétyl-1 cyclohexène :
cis-syn-cis diacétyl-2,2' dicyclohexyle C₁₈H₂₆O₂ (X c).

La réduction de l'acétyl-1 cyclohexène fournit à côté des cétoles étudiés plus loin, avec un rendement de 25 %, un composé cristallisé en aiguilles fines F = 177,5-178° de formule C₁₈H₂₆O₂ (analyse et détermination de la masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène). Le dosage par oximation à chaud selon DESSEIGNE (21) et l'isolement de la dioxime C₁₈H₂₈O₂N₂ montrent qu'il y a 2 fonctions cétone. Le spectre IR présente une bande ν c = 0 très intense à 1707 cm⁻¹. La finesse de cette bande laisse supposer que les deux fonctions cétone sont identiques. Le spectre UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 287,5 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 70$) correspond à une dicétone saturée, la valeur du coefficient d'extinction molaire est à peu près le double de celle trouvée pour la cyclohexyle méthyl cétone ($\epsilon = 33$).

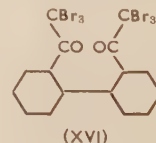
Cet ensemble de faits nous ont conduit à attribuer au produit F = 177,5-178°, la structure d'un diacétyl-2,2' dicyclohexyle (X c).

Oxydation par l'hypobromite de sodium.

Nous avons confirmé cette structure par oxydation des groupes acétyle par l'hypobromite de sodium. Cette oxydation nous a conduit à l'une des 6 formes de l'acide perhydrodiphénique (acide dicyclohexyle-dicarboxylique-2,2'). L'obtention d'une forme stéréoisomère pure de ce diacide nous a permis d'établir la stéréochimie de la dicétone de départ.

L'acide perhydrodiphénique (XV) possédant 4 carbones asymétriques présente 6 formes stéréoisomères appartenant aux séries *syn* et *anti* qui ont été étudiées de façon très approfondie par suite de l'intérêt qu'elles présentent pour la détermination de la stéréochimie des stéroïdes. L'ouverture du cycle B par oxydation conduit en effet à des diacides du type perhydrodiphénique (22). Les 6 formes bien différenciées par leur point de fusion et leurs dérivés sont toutes connues et l'attribution des structures faite en premier par VOCKE (23) puis par LINSTEAD et WALPOLE (24) a été reprise et mise au point par LINSTEAD et DOERING (25) qui ont étudié leurs relations et leur interconversion. De nouvelles preuves à l'appui des structures fournies par ces derniers auteurs ont été apportées depuis (26).

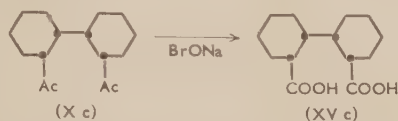
L'oxydation par l'hypobromite de sodium de notre dicétone se révèle difficile. L'opération menée 12 à 15 h vers 30° en milieu eau-dioxane avec un excès d'hypobromite conduit à côté de 50 % environ de diacide, à une forte proportion (20 %) d'une dicétone hexabromée, vraisemblablement (XVI).



Cette cétone bromée chauffée au reflux avec de la soude conduit au même diacide que celui obtenu directement.

Ce comportement est caractéristique des méthyl cétones encombrées ou aromatiques pour lesquelles la coupure de la cétone trihalogénée formée intermédiairement en acide et haloforme est empêchée (27).

Le diacide obtenu de formule $C_{14}H_{22}O_4$ (analyse et dosage acidimétrique) $F = 287-289^\circ$, traité par le diazométhane fournit un diester méthylique $C_{16}H_{26}O_4$ qui après chromatographie sur Florisil fond à $73-74^\circ$. Le point de fusion de ce diacide et celui de son diester méthylique sont en parfait accord avec ceux fournis par les auteurs précités (25) pour l'acide *cis-syn-cis* perhydrodiphénique (XV c). L'oxydation par l'hypobromite de la dicétone conduisant à l'acide *cis-syn-cis* perhydrodiphénique, nous pouvons en déduire que cette dicétone est le *cis-syn-cis* diacétyle-2,2' dicyclohexyle (X c).



En effet l'oxydation par l'hypobromite ne faisant pas intervenir le carbone cyclique en α du groupe CO, mais uniquement le groupe CH_3 , la stéréochimie en 2 et 2' de l'acide reflète bien celle de la dicétone de départ sur ces atomes de carbone. La stéréochimie des carbones (I) et (I') n'est vraisemblablement pas perturbée par les réactions se produisant sur les groupes acétyle par analogie avec ce qui a lieu pour les diacides correspondants (26). On pourrait objecter que le diacide isolé n'est pas obligatoirement celui fourni réellement par l'oxydation compte tenu de l'instabilité à la chaleur de certaines formes de l'acide perhydrodiphénique (26). Or en plus du fait que nous ayons pris soin de ne pas chauffer le diacide au cours de son isolement et de sa recristallisation, il est démontré que seules sont sujettes à une inversion de configuration les formes *cis-syn-cis* et *cis-syn-trans* qui se transforment par chauffage à température élevée en forme *trans-syn-trans*.

Ayant isolé uniquement la forme la plus labile (*cis-syn-cis*) c'est sans conteste celle qui s'est formée dans l'oxydation.

Les cycles cyclohexaniques étant selon toute vraisemblance sous forme chaise (28) et leur jonction équatoriale-équatoriale (29), il résulte de la structure *cis-syn-cis* que les 2 groupes acétyle sont en position axiale.

Spectre de résonance magnétique nucléaire.

La structure établie par dégradation chimique est confirmée par le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire.

Après chromatographie sur alumine force 1 et recristallisation dans le cyclohexane ce spectre pris en solution dans le deutéro-chloroforme avec le tétraméthyl-silane (T.M.S.) comme référence interne à 60 MHz confirme la structure de la dicétone.

La détermination des intensités des bandes est faite par intégration électronique (appareil Varian A-60) et les déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. (30).

Les fréquences inférieures à celles du T.M.S. prise comme zéro sont néanmoins comptées positivement. Les positions moyennes des bandes sont celles données par JACKMAN (31) et par CONROY (32).

La bande I $\delta = 2,95$ p.p.m. d'intensité 2 peut être attribuée aux 2 protons en position équatoriale en 2 et 2', en α des groupes acétyle (position moyenne de la bande des protons de la forme $H \searrow C - CO - R$; $\delta = 2,48$).

Le sens du déplacement est en accord avec la position équatoriale des protons (33), mais son amplitude (28 Hz) est plus élevée que la moyenne. Ceci peut être dû à la compression stérique du groupe CO. Celui-ci possédant une forte anisotropie diamagnétique (34) toute modification même faible de sa structure retentit de façon marquée

sur le déplacement des bandes des protons voisins. Le couplage des protons en 2 et 2' avec les 3 protons voisins explique l'élargissement de la bande.

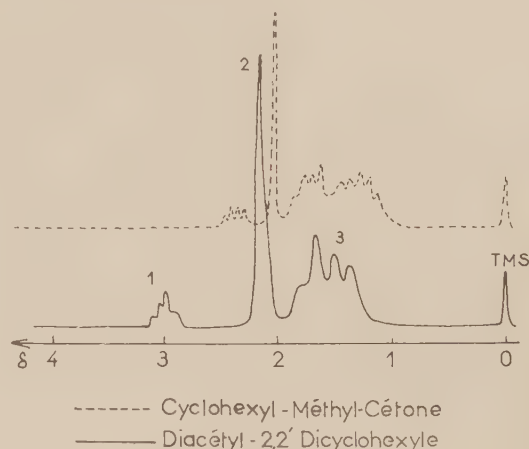


Fig. 1.

La bande 2 $\delta = 2,15$ p.p.m. très fine d'intensité 6 est attribuable sans ambiguïté aux 6 protons des 2 groupes acétyle identiques (position moyenne $\delta = 2,10$ p.p.m.).

La bande 3 très large correspond à 18 protons et provient des groupes CH_2 cyclohexaniques. La bande relative aux protons axiaux (I) et (I') est sans doute noyée dans la bande 3.

Le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire de la méthyl cyclohexyl cétone (VIII) présente une apparence très voisine.

La bande due au proton en (I) présente une structure fine (couplage avec les groupes CH_2 voisins) dont le centre de gravité est à $\delta = 2,25$. Il est raisonnable de penser que dans l'acétyle-cyclohexane ce proton est en position axiale, le groupe acétyle étant équatorial. Le déplacement chimique pour ce proton entre la monocétone et la dicétone est donc 0,70 p.p.m. soit 42 cycles/sec. Il est clair que ce déplacement traduit d'autres interactions se produisant dans la dicétone.

Les trois protons du groupe acétyle donnent naissance à la bande $\delta = 2,04$. La bande de la dicétone $\delta = 2,15$ est donc déplacée de 0,11 p.p.m. (6,6 Hz) vers les champs faibles par rapport à elle ce qui traduit certainement l'encombrement du groupe CO.

Encombrement stérique et réduction des groupes carbonyle :

La faible vitesse d'oximation ainsi que la difficulté d'oxydation en acide par l'hypobromite de sodium montrent que la dicétone est encombrée. La construction d'un modèle à l'échelle (Modèles moléculaires S.A.S.M.) le confirme. Les deux groupes acétyle sont fortement encombrés, leur rotation est quasi impossible et par suite ils ne sont accessibles que sur une face de leur plan.

Nous sommes en présence d'un cas d'encombrement de la fonction cétone analogue à celui étudié par M^{me} CHARPENTIER (35) sur la (cyclohexyl-1 cyclohexyle) méthyl cétone.

Cette méthyl-cétone ne réagit pas avec l'hypobromite, ne fournit pas de semicarbazone, n'est oximée que très lentement en présence de pyridine et résiste à l'hydrogénation catalytique. Le comportement de notre dicétone traduit un encombrement moindre puisqu'elle est oxydée bien que difficilement par l'hypobromite et qu'elle fournit à chaud une bis-oxime. L'action de la 2,4-dinitro phénylhydrazine tant à froid en présence d'acide sulfurique ou phosphorique (36) qu'à chaud dans la pyridine (37) fournit principalement (90 %) la mono dinitro phényl

hydrazone 2,4 à côté d'une faible quantité (5 %) de bis d.n.p.h. La mono d.n.p.h.-2,4 possède encore un groupe CO libre comme le montre son spectre IR: $\nu_{\text{C=O}}$: 1 705 cm^{-1} . Ce comportement souvent rencontré chez les dicétones (38) peut être expliqué comme suit: dans la dicétone symétrique les deux groupes CO sont également encombrés, l'attaque de l'un de ces groupes et sa transformation en d.n.p. hydrazone-2,4 donne naissance à un substituant très volumineux qui passe en position équatoriale entraînant le passage de la liaison cycle-cycle en position axiale. La construction d'un modèle montre que cette configuration encombre encore plus fortement le second groupe acétyle qui ne peut alors être attaqué que très difficilement par le réactif.

La rotation empêchée des groupes acétyle et l'encombrement d'une des faces de leur plan qui en résulte, créent des conditions identiques à celles évoquées par Cram (39) pour interpréter les réductions stéréospécifiques du groupe CO. L'explication de Cram (39, 40) fait intervenir la formation d'un complexe entre l'oxygène du groupe CO et le métal du réactif (hydrure ou magnésien) complexe volumineux qui s'oriente à l'opposé du radical le plus gros porté par le carbone en α de CO.

Nous avons songé à étudier la réduction de notre dicétone en glycol pour vérifier si cette réaction est stéréospécifique. L'apparition de 2 nouveaux carbones asymétriques dans la molécule porte leur nombre à 6. En partant d'un stéréoisomère pur comme c'est le cas pour la dicétone on peut théoriquement obtenir 2 glycols méso différents (XVII et XVIII) et un glycol racémique (XIX) en supposant que la réduction ne modifie pas la stéréochimie du squelette de départ (fig. 2).

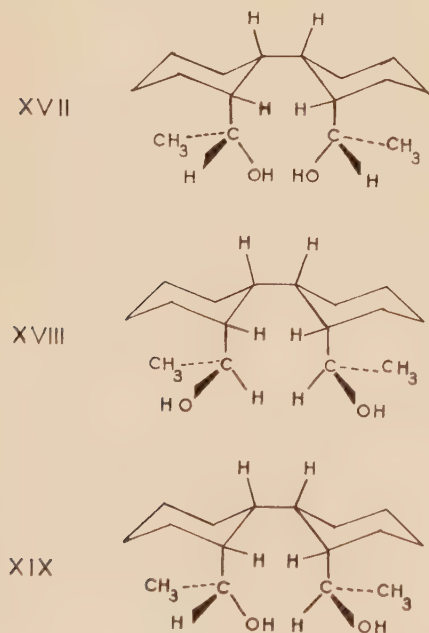


Fig. 2.

Nous avons fait un essai de réduction par le sodium et l'eau en solution benzénique. Après 48 h de réaction au voisinage de + 10 °C la cétone de départ est intégralement récupérée. Cet échec confirme l'encombrement des groupes CO et nous a conduit à utiliser l'hydrure de lithium-aluminium. Ici encore la difficulté de réduction est assez grande, l'opération doit être poursuivie plus de 24 h à l'ébullition de l'éther pour que toute la dicétone disparaisse.

Dans ces conditions nous obtenons après chromatographie sur alumine, de l'ordre de 70 % d'un composé F = 141-142° de formule $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ présentant en IR une bande

ν_{OH} très intense à 3 230 cm^{-1} (absence de bande CO). Il s'agit de l' ϵ -glycol provenant de la réduction des deux groupes CO.

Nous avons isolé en plus 15 % d'un cétole $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ F = 124-126° présentant en IR une bande ν_{OH} à 3 330 cm^{-1} et une bande $\nu_{\text{C=O}}$ à 1 705 cm^{-1} .

Le dosage des groupes CO (oximation à chaud selon DESSEIGNE) et OH (dosage selon ZEREVITINOFF) montre qu'il s'agit bien du produit de réduction d'un seul des groupes CO de la dicétone.

Le glycol F = 141-142° accuse comme la dicétone d'où il provient un encombrement marqué des groupes fonctionnels. Le dosage selon ZEREVITINOFF ne révèle qu'un seul groupe OH à froid par molécule et le dosage en retour de SOLTYS (41) prouve qu'une seule molécule de magnésien a été consommée.

Le point de fusion net laisse penser qu'il s'agit d'un stéréoisomère pur. Pour le vérifier nous l'avons chromatographié à nouveau sur alumine, puis sur Florisil. Toutes les chromatographies ont fourni un produit de spectre IR superposable et dont le point de fusion ne varie pas. Il n'a pas été possible de mettre en évidence d'autres produits de réduction que le cétole décrit plus haut. Il y a donc attaque stéréospécifique de l'hydrure sur les groupes CO qui se révèlent bien ne pouvoir être attaqués que d'un seul côté. La dicétone se comporte comme les cétones terpéniques à structure rigide dans lesquelles un côté de la molécule est en général plus dégagé que l'autre ce qui entraîne une attaque très stéréosélective.

La construction du modèle moléculaire montre que la rotation de l'acétyle porté en 2 empêchée par les hydrogènes axiaux en 1,4 et 6 force l'oxygène de ce groupement à se maintenir sous le cycle entre les hydrogènes axiaux en question. Dans ces conditions H axial en 1' encombre totalement la face droite du groupe carbonyle qui ne peut être ainsi attaqué que par la gauche. La dicétone ayant un centre de symétrie la situation de l'acétyle en 2' est identique, l'attaque par l'agent réducteur sera donc symétrique et conduira au diol méso (XVIII) (fig. 3).

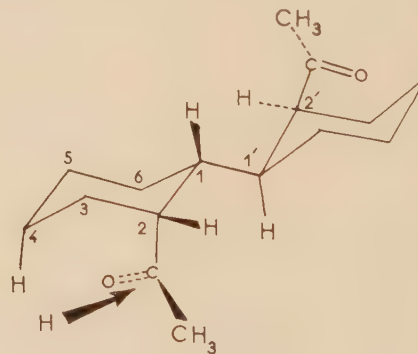


Fig. 3.

La première attaque transformant CH_3CO en $\text{CH}_3\text{CH(OH)}$ n'entraîne certainement pas de variation de stéréochimie du squelette ni d'encombrement du second groupe CO (sauf peut-être dans le composé intermédiaire où l'oxygène du carbonyle est lié au métal du réactif réducteur) d'où possibilité de cette attaque symétrique.

B. Réduction de l'acétyl-1 cyclopentène : diacétyl-2,2' dicyclopentyle $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (X a).

Ce composé cristallise en aiguilles blanches F = 51,5-52° répondant à la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ et présente en infrarouge une bande très fine intense à 1 705 cm^{-1} . Le dosage par oximation à chaud selon DESSEIGNE (21) et l'isolement d'une bis-oxime et d'une bis-2,4, d.n.p.h. révèlent la

présence de 2 groupes CO par molécule. Le spectre UV d'un échantillon chromatographié sur alumine

$$(\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 285 \text{ m}\mu; \epsilon = 60)$$

correspond bien à une dicétone saturée.

Par analogie avec le cas de l'acétyl-1 cyclohexène nous avons identifié cette dicétone comme étant le diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a).

Oxydation par l'hypobromite de sodium:

Contrairement à ce que nous avons fait pour le diacétyl-2,2' dicyclohexyle, nous n'avons pu établir la structure de cette dicétone par oxydation par l'hypobromite, les acides dicyclopentyle-dicarboxyliques-2,2' étant inconnus. L'existence théorique de 6 acides diastéréoisomères comme dans le cas des acides perhydrodiphéniques fait qu'une synthèse indépendante de ces acides aux fins de comparaison sort beaucoup trop du cadre du présent travail pour que nous ayons pu nous y arrêter. Nous avons néanmoins traité la dicétone par l'hypobromite. L'oxydation se fait facilement à froid conduisant encore à un diacide unique $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $F = 207-208^\circ$ (Rdt = 75 %).

Ce diacide est l'un des diastéréoisomères de l'acide dicyclopentyle dicarboxylique-2,2'. Nous pouvons admettre par analogie avec le cas de la dicétone à cycles en C_6 que cet acide (XV a) et la dicétone ont la structure *cis-syn-cis*.



Spectre de résonance magnétique nucléaire:

Après chromatographie sur alumine le spectre de Résonance magnétique nucléaire pris en solution dans CS_2 à une fréquence de 60 MHz présente un aspect très voisin de celui de la dicétone cyclohexanique. Comme celui de cette dernière il est constitué par 3 bandes pour lesquelles nous pouvons faire les attributions suivantes:

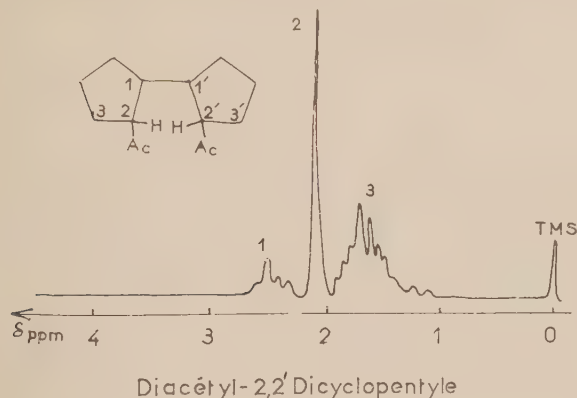


Fig. 4.

La bande 1: $\delta = 2,52$ d'intensité 2 est attribuable aux 2 protons en position 2 et 2' donc en α du groupe acétyle. Cette valeur est en excellent accord avec la moyenne $\delta = 2,48$ obtenue pour les protons dans la position



Contrairement au cas du diacétyl-2,2' dicyclohexyle cette bande n'est pas déplacée vers les faibles champs. Ceci justifie l'attribution du déplacement dans le cas du cycle C_6 à la compression stérique du groupe CO associée à la position équatoriale des hydrogènes. Dans le cas des cycles cyclopentaniques les groupes CO appa-

raissent en effet comme peu encombrés, leurs réactions étant normales.

La bande 2: $\delta = 2,08$ d'intensité 6 représente les protons des 2 groupes acétyle. La position moyenne pour ce groupe est 2,10 (31).

La bande 3: est constituée par une série de pics non résolus. L'intégration électronique conduit à attribuer à cette bande 12 protons et la position de son centre de gravité est en accord avec la valeur moyenne pour les groupes méthylène cyclopentanique $\delta = 1,50$ (31). Cette bande représente donc les 6 groupes CH_2 de la dicétone.

Nous avons déjà eu l'occasion plus haut de signaler que les groupes CO de cette dicétone sont peu encombrés étant normalement sensibles aux réactions d'addition (42). L'oximation est rapide la bis-oxime $F = 193-195^\circ$ et la bis d.n.p.h.-2,4 $F = 286-288^\circ$ se forment aisément (nous n'avons pas ici noté la formation de mono-d.n.p.h.-2,4).

Réduction par l'hydrure de lithium aluminium:

La réduction par l'hydrure de lithium aluminium est plus aisée que pour la dicétone (X c) et conduit à un mélange de diols répondant bien à la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ et possédant deux hydrogènes mobiles par molécule dosés par la méthode de ZEREVITINOFF. Le spectre IR montre une bande $\nu \text{OH} = 3\,300 \text{ cm}^{-1}$ très forte et l'absence de bande $\nu \text{C} = \text{O}$. La séparation de ces diols isomères dont le point de fusion est compris entre 70 et 95° n'a pu être réalisée par chromatographie. La chromatographie de partage en phase vapeur à 280° sur silicone montre à côté du produit de déshydratation de ces diols deux pics, mais on ne peut en tirer une évaluation des proportions des isomères dans le mélange puisqu'il y a déshydratation sur la colonne.

Une conclusion peut toutefois être tirée: la réduction n'est plus aussi stéréospécifique que dans le cas de la cétone (X a) ce qui prouverait que les 2 groupes carbonyle sont plus accessibles sur les deux faces.

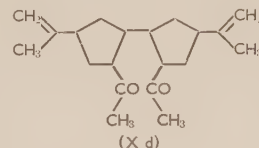
La construction d'un modèle à l'échelle de la forme *cis-syn-cis* (X a) probable pour cette dicétone, respectant la non planéité du cycle à 5 chaînons et sa stabilisation par substitution sous l'une des formes « demi-chaise » ou « enveloppe » (43) montre un encombrement des groupes acétyle moindre que dans le cas de la dicétone cyclohexanique. Toutefois lors de l'addition d'un réactif sur le carbonyle l'état de transition est en général plus comprimé que la molécule de départ.

C. Réduction de l'isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène-1: di-isopropényl-4,4' diacétyl-2,2' dicyclopentyle $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (X d)

Nous avons pu extraire du mélange fourni par la réduction un composé cristallisé $F = 76-77^\circ$ de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ possédant deux fonctions cétone dosables par oximation selon DESSEIGNE. Le spectre infrarouge présente une bande très fine et très intense à $1\,705 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{C} = \text{O}$) et les bandes caractéristiques du groupe isopropényle ($\nu \text{C} = \text{C}$ $1\,643 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta = \text{CH}_2$: 893 cm^{-1}). La microhydrogénation en présence de nickel de Raney fixe deux molécules d'hydrogène par molécule de dicétone.

Le produit saturé résultant est un liquide présentant en IR une bande très fine $\nu \text{C} = \text{O}$ à $1\,705 \text{ cm}^{-1}$, les bandes des groupes isopropényle ayant disparu. Les spectres UV des deux dicétones sont identiques ($\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 285 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 60$).

Cet ensemble de fait nous conduit à admettre pour la dicétone obtenue dans la réduction la formule (X d) analogue à celle des dicétones déjà étudiées.



Ce composé présente 6 carbones asymétriques. La faible quantité de produit dont nous disposons ne nous a pas permis d'ébaucher une étude stéréochimique toutefois la réduction dans nos conditions ne paraît pas donner d'autre produit dicétonique que celui décrit.

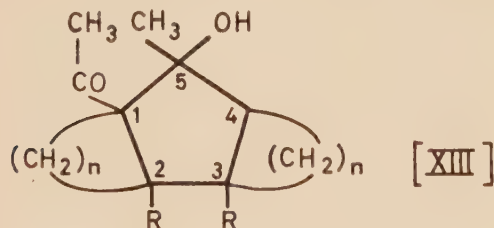
D. Réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène : diméthyl-1,1' diacétyl-2,2' di cyclopentyle $C_{16}H_{26}O_3$ (X b).

Nous avons pu isoler en très faible quantité (4 à 5 %) un composé de formule $C_{16}H_{26}O_2$ $F = 173-175^\circ$ présentant en IR une forte bande $\nu C=O$ à 1700 cm^{-1} et en UV une bande R ($\lambda_{\text{max}} = 286\text{ m}\mu$; $\epsilon = 60$). Les dérivés caractéristiques (oxime, semicarbazone, 2,4 d.n.p.h.) correspondent à une dicétone et sont identiques à ceux fournis par ouverture du cétole β sous l'action des réactifs correspondants (voir chapitre v). Il s'agirait donc de la dicétone (X b) mais la faible quantité isolée ne nous a pas permis de poursuivre l'étude.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES CÉTOLES β OBTENUS PAR RÉDUCTION CONDENSATRICE

À côté des dicétones dont nous venons d'exposer les propriétés et la structure, la réduction par l'amalgame de sodium dans les conditions que nous avons choisies des cinq cétones α -éthyléniques étudiées, conduit comme principal produit à un mélange de cétoles stéréoisomères, possédant le squelette (XIII) (Chap. II) avec $n = 3$



(squelette « ternipentalane 1-3 ») pour les cétoles dérivant des cétones cyclopenténiques (I) (III) (IV) et (V) et $n = 4$ (squelette perhydro-fluorénique) pour les cétoles dérivant de l'acétyl-1 cyclohexène (II).

Ce squelette, outre la possibilité de jonction différente des cycles entraînant l'existence de six formes distinctes, présente un carbone asymétrique en 5 d'où isomérisie *cis* et *trans* du groupe OH par rapport au groupe acétyle angulaire.

Dans tous les cas, nous avons isolé un cétole solide à côté d'un liquide identifiable comme un mélange du solide précédent avec ses isomères stériques. La séparation des composants de ce mélange n'a pu être effectuée que partiellement à l'aide des méthodes classiques d'analyse. Il semble que, dans tous les cas, le squelette soit obtenu sous une seule de ses formes, la réduction étant donc encore ici stéréospécifique.

I. — Description des cétoles.

Les rendements en divers cétoles, ainsi que leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectroscopiques IR et UV sont donnés dans le tableau II suivant. L'établissement des structures sera exposé à la suite de la description des cétoles.

1° Cétoles de réduction de l'acétyl-1 cyclopentène : méthyl-5 acétyl-1 hydroxy-5 ternipentalane-1,3 ou méthyl-2 acétyl-1 hydroxy-6 tricyclo (6,3,0,0,3,7) undécane $C_{14}H_{22}O_2$ (XIII a).

La réduction fournit une fraction $Eb_{0,05} = 106-108^\circ$ qui cristallise spontanément à 50° . Les deux parties solide $F = 47-48^\circ$ et liquide correspondent à la formule $C_{14}H_{22}O_2$ et leurs spectres UV et IR sont caractéristiques de cétoles- β (44) (tableau II). Les dosages donnent un groupe OH (dosage de ZEREVITINOFF selon SOLTYS) par molécule, tant pour le solide que pour le liquide.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire, pris sur la fraction solide après chromatographie sur Florisil en solution dans CS_2 est en accord avec la formule tricyclique (XIII a) proposée.

La bande très fine $\delta = 1,20$, correspondant à 3 protons, ne peut être due qu'à un groupe méthyle lié à un carbone saturé ne portant pas d'hydrogène, ce qui explique l'absence de couplage. Sa position est caractéristique du groupe méthyle geminé au groupe OH (31). Elle est donc due au groupe méthyle porté par le carbone 5.

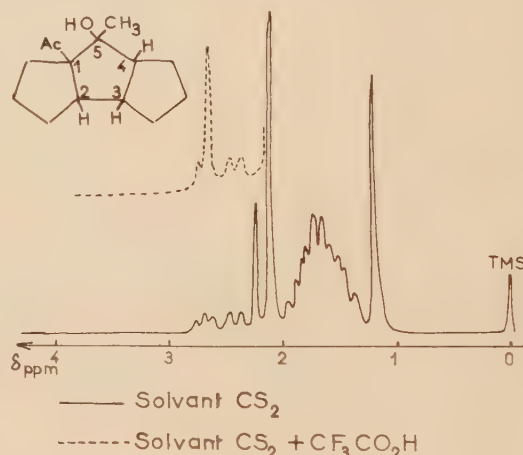


Fig. 5.

La bande très fine $\delta = 2,08$ d'intensité 3 protons est caractéristique des hydrogènes du groupe acétyle et la bande voisine $\delta = 2,16$, également très fine qui correspond à un seul proton, est attribuée sans ambiguïté au groupe OH par suite de son déplacement vers les faibles champs à $\delta = 2,63$ sous l'action d'une trace d'acide trifluoroacétique.

La bande large centrée à $\delta = 1,66$ correspond à une intensité de 12 protons. Sa position, caractéristique des groupes CH_2 cyclopentaniques, et son intensité permettent de l'attribuer aux 6 groupes CH_2 des cycles latéraux.

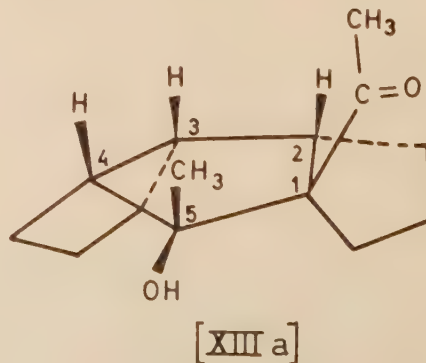
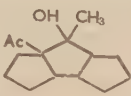
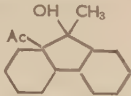
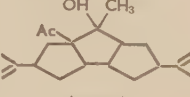
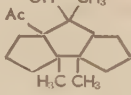
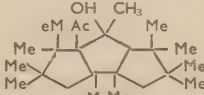


TABLEAU II

Cétone réduite	Cétol obtenu	Rdt forme liquide	Forme solide			
			Fusion	Rdt	Ultraviolet	Infrarouge
(I)	 (XIII a)	30 %	47-48°	30 %	$\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 285 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 42$	$\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1689 \text{ cm}^{-1}$
(II)	 (XIII c)	30 %	90-91°	30 %	$\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 285 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 34$	$\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$
(III)	 (XIII d)	60 %			$\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 285 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 40$ (forme liquide)	
(IV)	 (XIII b)	60 %	89-90°	15 %	$\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 283 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 45$	$\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1705 \text{ cm}^{-1}$
(V)	 (XIII e)	—	118-120°	5 %	$\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 290 \text{ m}\mu$ $\epsilon = 50$	$\nu_{\text{OH}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

La série de bandes mal résolues $\delta = 2,80$ à $2,25$ se trouvant à l'extrémité du spectre vers les faibles champs, correspond à 3 protons. Sa position est identique à celle de la bande des protons situés en tête de pont sur le bicyclo (3,3,0) octane: $\delta = 2,37$ (45). Il s'agit donc ici des protons en tête de pont sur les carbones 2,3 et 4. Il paraît probable que le système tricyclique est constitué par 2 systèmes *cis* bicyclo (3,3,0) octane, la jonction C_2C_3 étant *syn*. Cette bande s'affaiblit et ne correspond plus qu'à un seul proton dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du cétol homologue (XIII b) qui porte sur les carbones 2 et 3 des groupes méthyle à la place des atomes d'hydrogène.

2° Cétols de réduction de l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopentène: triméthyl-2,3,5 acétyl-1 hydroxy-5 ternipentalane-1,3 ou triméthyl-2,7,8 acétyl-1 hydroxy-2 tricyclo (6,3,0,0^{3,7}) undécane $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (XIII b).

La majeure partie du produit de réduction distille entre 110 et 116°, sous 0,05 m/m. Les dosages chimiques et l'étude spectroscopique montrent que cette fraction est constituée par un mélange de cétoles isomères. Aucune cristallisation spontanée ne se produisant, nous avons, après un essai de chromatographie sur Florisil sans résultat probant, traité le mélange par le réactif T (46), espérant que l'une

des formes isomères réagirait plus rapidement. La partie cétonique nous a ainsi fourni un solide $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ F = 89-89,5° possédant une fonction cétone et une fonction alcool par molécule (dosages par oximation et selon ZEREVITINOFF respectivement). La partie non cétonique a donné un liquide ne cristallisant pas, de formule identique $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Les spectres IR des deux parties, solide et liquide, sont absolument semblables, sauf en ce qui concerne la position des bandes ν_{OH} et $\nu_{\text{C=O}}$ dont les fréquences sont abaissées dans le liquide (3350 cm^{-1} et 1695 cm^{-1}) par rapport au solide (3450 cm^{-1} et 1705 cm^{-1}). Par ailleurs, les deux fractions conduisent aux mêmes dérivés caractéristiques (oxime, d.n.p.h. 2,4: semicarbazone) qui sont ceux de la dicétone isomère obtenue par décétolisation. Elles fournissent également le même produit de déshydratation. Il semble donc que l'on soit en présence de deux cétoles différents par une isomérisie *cis-trans* de position des groupes OH et CH_3CO .

L'abaissement de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ dans le liquide pourrait être dû à une chélation avec le groupe OH. Les deux groupes fonctionnels seraient alors en position *cis* dans l'isomère liquide, en position *trans* dans le solide, où la chélation ne pouvant exister, la bande $\nu_{\text{C=O}}$ a la position normale. Ceci explique également que le réactif T réagisse de préférence sur la forme solide où le groupe CO est plus dégagé. Les points d'ébullition sont en accord avec la stéréochimie proposée: liquide $\text{Eb}_{0,05} = 108-110^\circ$; solide $\text{Eb}_{0,05} = 115-116^\circ$.

3° Réduction de l'acétyl-1 cyclohexène: méthyl-9 acétyl-10 hydroxy-9 dodécahydrofluorène $C_{16}H_{26}O_2$ (XIII c).

La majeure partie de la fraction de réduction constituée par les cétoles cristallise en un produit blanc $F = 90-91^\circ$, $C_{16}H_{26}O_2$ renfermant une fonction cétone et une fonction alcool par molécule. Le liquide résiduel présente des spectres UV et IR identiques à ceux du solide, à la seule différence que la bande $\nu C=O$ est encore ici abaissée dans le liquide (1685 cm^{-1}) par rapport au solide (1695 cm^{-1}). Les dérivés caractéristiques sont les mêmes pour le solide et le liquide qui donnent un mélange de mono- et de bis-dérivés du diacétyl-2,2' dicyclohexyle.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire, pris sur le solide chromatographié, en solution dans CS_2 , est identique à celui des cétoles (XIII a) et (XIII b).

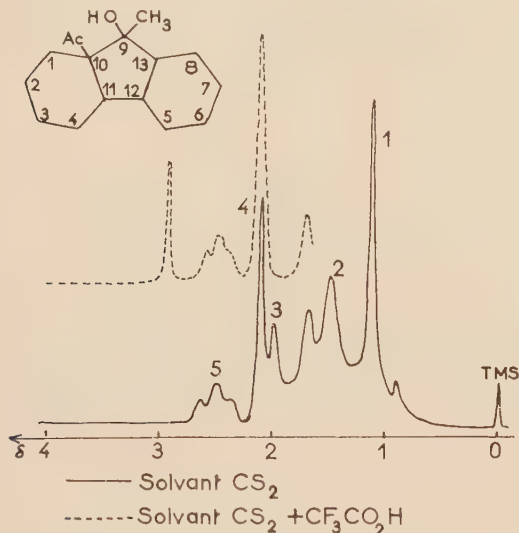


Fig. 6.

La bande 1: $\delta = 1,10$ (3 protons) est due au groupe CH_3 porté en 9 avec le groupe OH.

La bande 2 large entre $\delta = 1,20$ et $\delta = 2$, d'intensité 16 protons, est due aux groupes CH_2 des cycles latéraux.

La bande 3: $\delta = 2,08$ déplacée vers les champs faibles par l'acide trifluoroacétique est produite par le groupe OH.

Le groupe acétyle donne naissance à la bande 4 $\delta = 2,16$ dont la position est identique à celle donnée par les groupes acétyle du diacétyl-2,2' dicyclohexyle (X a).

La bande 5: $\delta = 2,48$ d'intensité 3 protons, pourrait être due aux protons sur les têtes de pont 11, 12 et 13. Il n'a toutefois pas été remarqué pour les protons en tête de pont du *cis*-hydrindane, de déplacement chimique important comme pour ceux du bicyclo-(3,3,0) octane (45); aussi, l'attribution ne peut-elle être faite avec autant de certitude que pour le cétole (XIII a).

II. — Établissement de la structure des cétoles.

Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas de l'oxyde de mésityle (18), de la méthyl-isopropényle-cétone (47), de la butylidène et de l'isobutylidène acétone (48), pour lesquels la réduction fournit un β -cétole cyclopentanique sous ses deux formes *cis* et *trans*, nous avons admis, comme hypothèse de travail, la structure tricyclique (XIII) correspondante.

Cette hypothèse a été pleinement confirmée tant par les résultats des méthodes physico-chimiques exposées dans le paragraphe précédent: spectres d'absorption en UV

et IR, spectre de résonance magnétique nucléaire, dosages fonctionnels, que par l'ensemble des réactions chimiques que nous allons exposer maintenant et qui sont résumées dans le tableau III suivant.

La décétolisation des cétoles conduit aux dicétones- α déjà étudiées, tandis que leur déshydratation fournit des cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques (XIV) conservant le squelette de base des cétoles. Ces mêmes cétones éthyléniques ont pu être obtenues par cratonisation interne des dicétones. Leur structure a été partiellement confirmée par ozonation conduisant aux dicétones (XV) et au formol.

1° Décétolisation des cétoles- β :

L'ouverture du cycle central par décétolisation s'est révélée très aisée dans le cas de ces cétoles tricycliques. Elle conduit aux dicétones déjà étudiées.

Elle se produit spontanément par vieillissement et lors de la préparation des dérivés caractéristiques (d.n.p.h. 2-4 oxime, semicarbazone) des cétoles qui fournissent ainsi toujours, même à froid, les dérivés de la dicétone. En opérant avec précaution, nous avons pu isoler la d.n.p.h. 2-4; $F = 153-154^\circ$ du cétole (XIII a) solide provenant de la réduction de l'acétyl-1 cyclopentène, en mélange avec la bis-2,4 d.n.p.h., de la dicétone (X b) formée par décétolisation. C'est le seul dérivé de cétole que nous ayons obtenu; dans tous les autres cas, il se forme des dérivés des dicétones tant à partir des cétoles solides qu'à partir des cétoles liquides.

Par ailleurs le, traitement des cétoles à chaud par un acide (acide paratoluène-sulfonique par exemple) conduit à une décétolisation plus ou moins poussée selon le cas, associée à la déshydratation dont l'étude sera faite plus loin. Une décétolisation semblable par l'acide paratoluène-sulfonique a déjà été observée dans le cas des cétoles obtenus par réduction de la méthyl isopropényle cétone (47). De même, R. LUFF (49) trouve pour les cétoles de la forme $R-CO-C(R')(R'')-CHOH-R'''$ une propension à la décétolisation, d'autant plus grande que le carbone central est plus substitué, la tendance à la déshydratation variant en sens inverse. Le taux de coupure dépend par ailleurs de l'agent utilisé (50). Nos résultats sont en accord avec ces constatations.

Afin d'éviter la superposition à la décétolisation d'une déshydratation conduisant à un mélange complexe, l'ouverture des cétoles a été réalisée suivant la méthode de SPECK et FORIST (51) par l'aminoacétate de sodium en milieu hydroalcoolique, conduisant ainsi uniquement à la dicétone en mélange avec le cétole résiduel.

Nous avons appliqué ces deux méthodes de décétolisation aux cétoles solide et liquide (XIII a), (XIII b) et (XIII c). Pour chacun des trois cétoles, la dicétone obtenue a été la même, que l'on s'adresse à l'isomère solide ou au mélange liquide, seuls les rendements varient très légèrement.

Le cétole (XIII c) conduit ainsi au *cis-syn-cis* diacétyl-2,2' dicyclohexyle (X c), de même le cétole (XIII a) fournit par décétolisation le diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X b), dicétones qui ont été étudiées plus haut.

L'ouverture du cycle central des cétoles (XIII b), tant solide que liquide, provenant de la réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène est beaucoup plus difficile que celle des deux cétoles précédents. Nous n'avons pu obtenir la dicétone à l'état pur, seuls les dérivés caractéristiques ont pu être préparés. Ceci peut être dû à une conformation différente du système tricyclique, mais aussi à l'intervention de l'effet de substitution « gem-dialcoyle » sur les carbones 4 et 5. La substitution « gem-dialcoyle » favorise en effet la forme cyclique par rapport à la forme linéaire pour les composés bifonctionnels. Il y a là une analogie avec le cas des cétoles de réduction de l'oxyde de mésityle (18) présentant une substitution analogue et qu'il nous a été impossible, malgré de multiples essais, d'ouvrir en dicétone correspondante: la tétraméthyl-4,4,5,5 octane dione-2,7. Une discussion récente très complète de l'effet « gem-dialcoyle » pourra être trouvée dans (52).

2° Cétolisation et crotonisation des dicétones (X a) et (X c) :

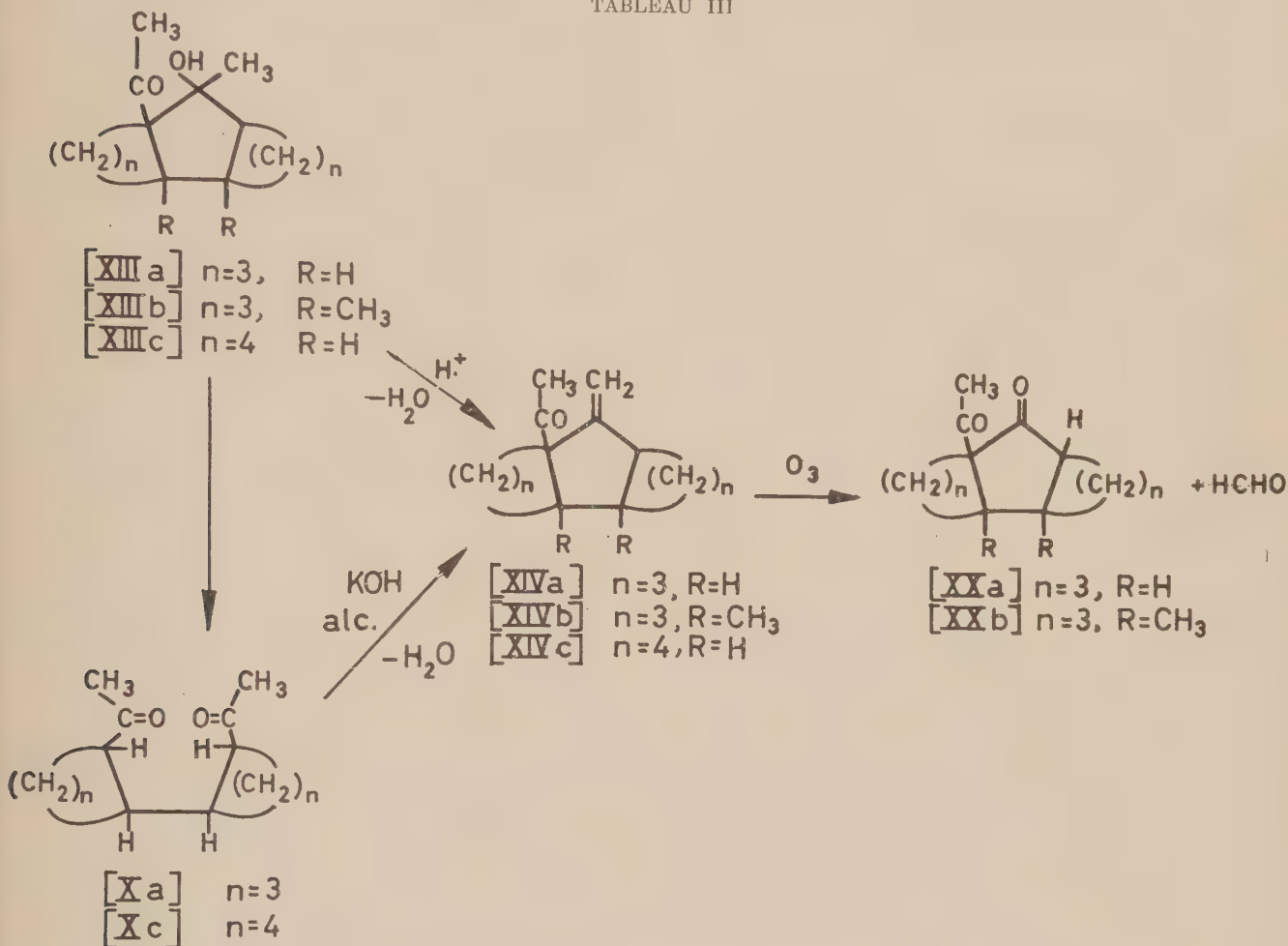
Nous avons essayé de cycliser les dicétones (X a) et (X c) en cétoles correspondants respectivement (XIII a) et (XIII c) par les méthodes classiques de cétolisation sans y parvenir. Cet échec n'est pas dû à l'instabilité des cétoles dans les conditions utilisées, la dicétone est entièrement récupérée.

du diacétyl-2,2' dicyclohexyle (X c) est conservée dans la cétone (XIV c) et vraisemblablement dans le cétole (XIII c) qui auraient alors les conformations illustrées ci-dessus.

3° Déshydratation des cétoles-β :

Chacun des cétoles (XIII a), (XIII b) et (XIII c), aussi bien sous sa forme cristallisée que sous sa forme liquide,

TABEAU III

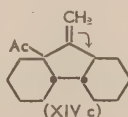
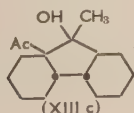


Si leur cétolisation interne s'est révélée difficile, les dicétones (X a) et (X c) sont, par contre, susceptibles de subir une crotonisation intramoléculaire sous l'influence de l'acide paratoluènesulfonique ou mieux de la potasse éthanolique concentrée à chaud, conduisant ainsi aux cétones éthyléniques (XIV a) et (XIV c). Cette crotonisation, analogue à celle, classique, des ϵ -dicétones linéaires (octanedione-2,7) apporte une preuve supplémentaire de la structure (XIII) des cétoles, les cétones (XIV a) et (XIV c) étant également obtenues par déshydratation des cétoles (XIII a) et (XIII c). De plus, par analogie avec

traité en milieu acide (acide paratoluènesulfonique ou acide minéral), conduit à une monocétone méthylée éthylénique (XIV) correspondant à la perte d'une molécule d'eau comme le prouve leur analyse et celle de leurs dérivés caractéristiques. Ces cétones sont des liquides incolores, mobiles, dont les caractéristiques sont données dans le tableau (IV) (p. 18) :

Les spectres UV montrent, pour chacune des cétones, une bande R en position normale, mais dont le coefficient d'extinction molaire ϵ est fortement exalté par rapport aux cétones saturées; ces spectres sont caractéristiques de cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques (53).

Les spectres IR traduisent de même la présence d'une fonction cétone non conjuguée avec une liaison éthylénique du type $>C=CH_2$. Cette liaison est en très grande majorité exocyclique dans les cétones (XIV a) et (XIV b), alors que la cétone (XIV c) est un mélange d'isomères à double liaison exocyclique et endocyclique. Les études chimiques que nous exposerons plus loin montrent également cette différence.



la cyclisation des acides perhydrodiphéniques en perhydrofluorénones-9 sous l'influence de la chaleur, dans laquelle la stéréochimie à la jonction des cycles est conservée (26), nous pouvons admettre que la structure *syn*

TABLEAU IV

Cétone obtenue par déshydratation	Rendement	Spectre UV	Spectre IR (cm ⁻¹)			
			νC=O	νC=C	νC-H	δ = C/H
Méthylène-5 acétyl-1 ternipentalane-1,3 (XIV a) C ₁₄ H ₂₀ O D.n.p.h.-2,4 F = 142-143°, oxime F = 90-91°	40 %	λ _{max} ^{alc} = 286 mμ ε = 102	1 704	1 643	3 065	890
Diméthyl-2,3 méthylène-5 acétyl-1 ternipentalane-1,3 (XIV b) C ₁₆ H ₂₄ O D.n.p.h.-2,4 F = 147-147,5° semi-carbazone F = 200-202°	75 %	λ _{max} ^{alc} = 288 mμ ε = 115	1 705	1 645	3 065	890
Méthylène-9 acétyl-10 dodecahydrofluorène (XIV c) C ₁₈ H ₂₄ O D.n.p.h.-2,4 F = 187-188°, oxime F = 168-170°	50 %	λ _{max} ^{alc} = 291 mμ ε = 117	1 705	1 645-1 620	3 065	890

La position exocyclique de la double liaison dans la cétone (XIV a) semble très stable. Cette cétone présente, après traitement par le charbon palladié à 300°, un spectre infrarouge inchangé, alors que son homologue (XIV c), traité dans les mêmes conditions, subit une rentrée de la double liaison dans le cycle central. Ce comportement est normal, compte tenu de la difficulté plus grande à avoir la double liaison sur une tête de pont dans le bicyclo (3,3,0) octane que dans le perhydroindane, et est à rapprocher des résultats observés par Ruzicka lors des isomérisations par le Palladium (54).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des cétones (XIV a) et (XIV b), après régénération à partir de leur semicarbazone selon Naves et Ardisio (8), pris en solution dans CCl₄, présente une bande d'intensité 2 protons à δ = 5 p.p.m. attribuable aux protons méthyléniques du système >C = CH₂ exocyclique.

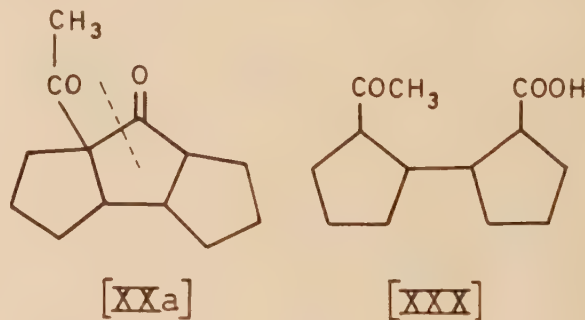
Le groupe acétyle donne naissance, dans chacune de ces deux cétones, à une bande δ = 2,10 p.p.m.

La dégradation par l'ozone des cétones de déshydratation a été effectuée sur les cétones (XIV a) et (XIV b) qui ont pu être obtenues très pures et qui ne présentent pas d'isomérisation due au déplacement de la double liaison, celle-ci se maintenant en position exocyclique. La destruction de l'ozonide est effectuée en milieu réducteur par le zinc et l'acide acétique étendu. Dans ces conditions, on obtient 80 à 90 % de la quantité théorique de formol caractérisé par sa dimédone et sa d.n.p.h.-2,4, ce qui prouve la présence du groupe méthylène exocyclique déjà détecté par absorption infrarouge et par la résonance magnétique nucléaire. L'ozonation effectuée directement sur le cétole correspondant, à titre de comparaison, n'a fourni que des quantités très faibles de formol.

Le produit lourd d'ozonation est, dans les deux cas, une dicétone (XX a) et (XX b) possédant un groupe

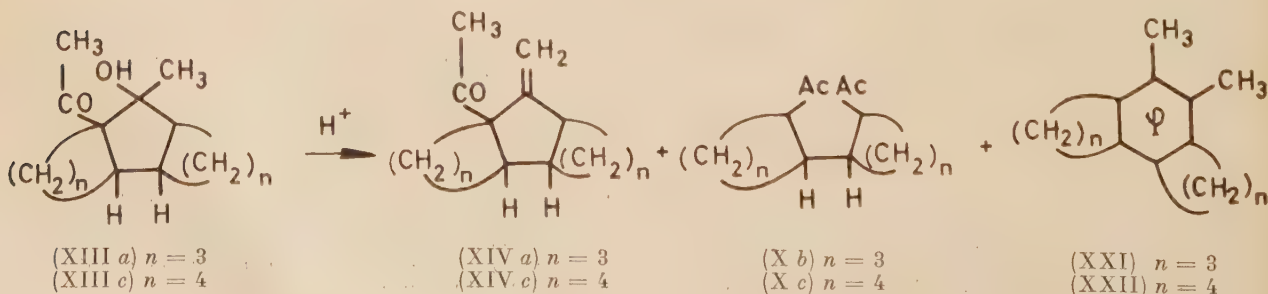
acétyle (νC = O 1 710 cm⁻¹) décelé par le test à l'hypiodite, et une deuxième fonction cétone donnant une bande νC = O à 1 738 cm⁻¹. Il s'agit donc d'une cyclopentanone, ce qui prouve que le groupe méthylène terminal est exocyclique à un cyclopentane.

La coupure alcaline des α-acétylcyclopentanones, tels que l'acétyl-2 cyclopentanone, conduit à un acide linéaire ω-acétylé (55). Nous avons soumis la dicétone (XX a) à ce traitement, en vue de préparer le céto-acide (XXX).



Celui-ci étant inconnu, nous l'avons soumis à l'action de l'hypobromite de sodium en vue de préparer l'acide dicyclopentyle-2,2' dicarboxylique. Bien que l'analyse et le dosage de la fonction acide soient en accord avec la formule proposée, le diacide obtenu est différent de l'acide dicyclopentyle dicarboxylique-2,2' (XV a) déjà préparé par action de l'hypobromite de sodium sur le diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a). Nous sommes sans doute en présence de deux isomères de ce diacide qui par suite de la présence de 4 carbones asymétriques, peut exister sous six modifications inactives comme l'acide perhydrodiphénique.

TABLEAU V



Aromatisation par déshydratation :

On note une très nette différence de comportement au cours de la déshydratation acide des cétoles (XIII *b*) d'une part (XIII *a*) et (XIII *c*) d'autre part. Le premier donne facilement et avec un bon rendement (75 %) la cétone (XIV *b*) sans qu'il y ait décétolisation et production de dicétone. Les deux derniers donnent, par déshydratation dans les mêmes conditions, un mélange complexe dans lequel les cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques ne représentent qu'un rendement de 40 à 50 %. Ainsi, le cétole (XIII *a*) conduit en même temps à la dicétone (X *b*) formée par décétolisation (30 %) et à un hydrocarbure benzénique (20 %) pour lequel nous proposons la formule (XXI) et qui sera étudié plus loin. Il se forme en même temps, en petite quantité, un carbure benzénique léger $Eb_{10} = 60^\circ$, de formule $C_{10}H_{14}$ dont l'étude est poursuivie actuellement, et une cétone non identifiée. Le cétole liquide conduit à une plus grande quantité de carbure (XXI) que son isomère solide.

Le cétole (XIII *c*) fournit de la même manière, outre la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique, la dicétone (X *a*) et un hydrocarbure benzénique (XXII) : le diméthyl-9,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène

La substitution des atomes d'hydrogène en 2 et 3 par des groupes méthyle dans le cétole (XIII *b*) explique l'absence de carbure benzénique dans les produits de déshydratation. L'effet d'hyperconjugaison de ces groupes méthyle stabilise sans doute l'état intermédiaire conduisant à la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique, ce qui explique son meilleur rendement. Par ailleurs, dans le cas du méthyl-2 acétyle-1 cyclopentène, la cétone (XIV *b*) a pu être isolée directement parmi les produits de réduction.

4° Conclusion sur la structure des cétoles :

Les études physico-chimiques exposées et la dégradation par l'ozone semblent donc en bon accord avec la structure admise (XIV) d'où se déduit la structure proposée pour les cétoles. Il faut toutefois s'assurer que la déshydratation des cétoles se fait sans migration de chaînon cyclique, entraînant une variation de la taille de l'un des cycles. L'existence dans les cétoles d'un groupe acétyle, détecté tant par le test à l'hypoiodite que par la résonance magnétique nucléaire jointe à l'obtention par décétolisation des ϵ -dicétones déjà identifiées, justifie la formulation du cycle central des cétoles comme cyclopentanique et confirme la structure proposée pour ces cétoles. Le fait que la crotonisation des ϵ -dicétones redonne les cétones (XIV) élimine la possibilité de transposition au cours de la déshydratation.

L'existence d'un cycle heptanique dans les cétoles, qui pourrait provenir d'une cétole par l'intermédiaire du groupe CH_3 de l'acétyle, n'a pu être mise en évidence. Ceci a été remarqué pour d'autres dicétones ou cétoaldéhydes où la condensation conduit toujours à un cycle pentanique (4).

5° Propriétés biologiques des cétoles et des cétones de déshydratation :

La présence d'un groupe acétyle angulaire et d'un système tricyclique saturé qui dans le cas des produits dérivant de l'acétyle-1 cyclohexène rappelle celui des B-nor-stéroïdes, nous ont incité à étudier les propriétés biologiques des cétoles et de leurs cétones de déshydratation. Ces études se poursuivent actuellement, mais on a pu déjà noter une action insecticide très marquée des cétoles et cétones éthyléniques à squelette « ternipentalane-1,3 », en particulier la cétone (XIV *b*) possède une activité très supérieure à la Dieldrine (*).

Le cétole dérivant de l'acétyle-1 cyclohexène (XIII *c*) possède des propriétés désherbantes intéressantes, son investigation se poursuit (*).

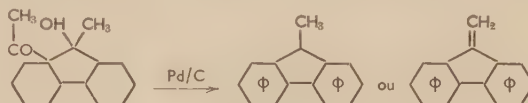
(*) Les mesures d'activité ont été effectuées par les services spécialisés des firmes Saint-Gobain et Péchiney-Progil, que nous remercions vivement ici.

CHAPITRE VI

AROMATISATION DES CÉTOLES

1. — Intérêt de l'aromatisation des cétoles.

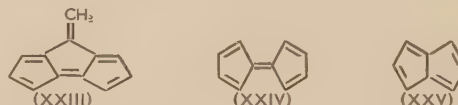
Le cétole (XIII *c*) provenant de la réduction de l'acétyle-1 cyclohexène présente une structure perhydrofluorénique : il semblait logique de tenter la déshydrogénation pouvant conduire après perte des groupes OH et CH_3CO soit au méthyl-9 fluorène soit plus vraisemblablement au méthylène-9 fluorène



Ce dernier carbure ne peut exister à l'état monomère qu'en solution dans l'éther. Il se polymérise en un solide jaune insoluble dans tous les solvants dès qu'on essaie de l'isoler (56).

Nous avons essayé la déshydrogénation du cétole (XIII *c*) par le sélénium et par le palladium sur charbon à diverses températures. Ces essais nous ont toujours fourni des polymères insolubles, de point de fusion variable dont nous avons abandonné l'étude.

Le cétole (XIII *a*) obtenu par réduction de l'acétyle-1 cyclopentène nous a paru plus prometteur étant susceptible de conduire par déshydrogénation et perte des groupes OH et CH_3CO à un carbure entièrement conjugué non alternant (XXIII) : le méthylène-2cyclopentadiène (1,5 *b*) pentalène.



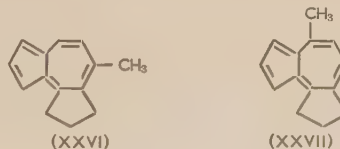
Bien que le caractère alternant d'une molécule ne soit pas en général en relation avec son aromaticité, l'étude du carbure (XXIII) semble intéressante. A-t-il un caractère purement polyénique ou se comporte-t-il en carbure aromatique à l'instar du fulvalène (XXIV) dont il possède le squelette et pour lequel des propriétés aromatiques très marquées ont été prédites (57)?

Ses analogies avec le pentalène (XXV) carbure encore inconnu malgré les très nombreux essais de synthèses dont il a été l'objet (58) présentent également un grand intérêt.

2. — Déshydrogénation du méthyl-2, acétyle-1 hydroxy-2 tricyclo (6, 3, 0, 0^{3,7}) undécane (XIII *a*).

Nous avons essayé de préparer l'hydrocarbure (XXIII) par déshydrogénation soit de la forme solide soit de la forme liquide du cétole (XII *a*) dans diverses conditions tant par le sélénium que par le palladium sur charbon. L'aromatisation se produit effectivement avec chacun de ces réactifs mais elle conduit dans tous les cas à côté de résines et de la dicétone (X *b*) à un mélange de deux hydrocarbures possédant la même condensation en carbone que le cétole de départ :

1° Le diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI) (Rdt = 25 %) déjà rencontré parmi les produits de déshydratation du cétole par l'acide paratoluènesulfonique.



2° Un azulène liquide $C_{14}H_{14}$ auquel nous attribuons l'une des structures (XXVI) ou (XXVII) (Rdt = 5 à 10 %).

Par contre nous n'avons pu jusqu'à ce jour synthétiser (XXIII), nous continuons les études à cette fin.

a) Diméthyl-4,5 hexahydro - 1,2,3,5,7,8 as - indacène $C_{14}H_{14}$ (XXI).

Le produit fourni à la fois par la déshydrogénation du cétole (XIII a) par l'acide paratoluènesulfonique et par sa déshydrogénation sur sélénium ou palladium est un solide en tablettes blanches $F = 107-108^\circ$, donnant un liquide jaune $Eb_{16} = 166-168^\circ$. Il est très soluble dans les solvants organiques, jaunit rapidement à la lumière et possède une odeur rappelant celle de l'anthracène. Il ne fournit pas de combinaison cristallisée avec l'acide picrique.

Sa formule brute $C_{14}H_{18}$, les spectres IR, UV, résonance magnétique nucléaire et son oxydation en acide mellique par l'acide nitrique conduisent à lui attribuer la formule (XXI). La même formule a été attribuée par SKVARCHENKO, LEVINA et OKHLOBYSTIN (59) à un produit $F = 69^\circ$, $Eb_{16} = 140^\circ$ obtenu par synthèse diénique entre le bicyclopentène-1-yle et l'anhydride pyrocinchonique suivie de décarboxylation sur P_2O_5 à 320° du produit d'addition. Les auteurs russes ne fournissent aucune autre donnée. Nous allons exposer les résultats qui nous ont conduit à l'attribution de la formule (XXI).

Le spectre ultraviolet est caractéristique d'un composé à noyau benzénique décelé par sa bande $E(\lambda_{max}^{alc} = 225 m\mu; \epsilon = 10\,000)$ et par sa structure fine de sa bande B ($\epsilon_{max} = 1\,500$) très voisine de celle de l'hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène ($\epsilon_{max} = 900$) (60). Notre produit présente le même nombre de bandes que l'hexahydro as-indacène mais elles sont déplacées d'environ $3 m\mu$ vers le visible ce qui s'explique par l'effet des 2 groupes CH_3 en 4 et 5.

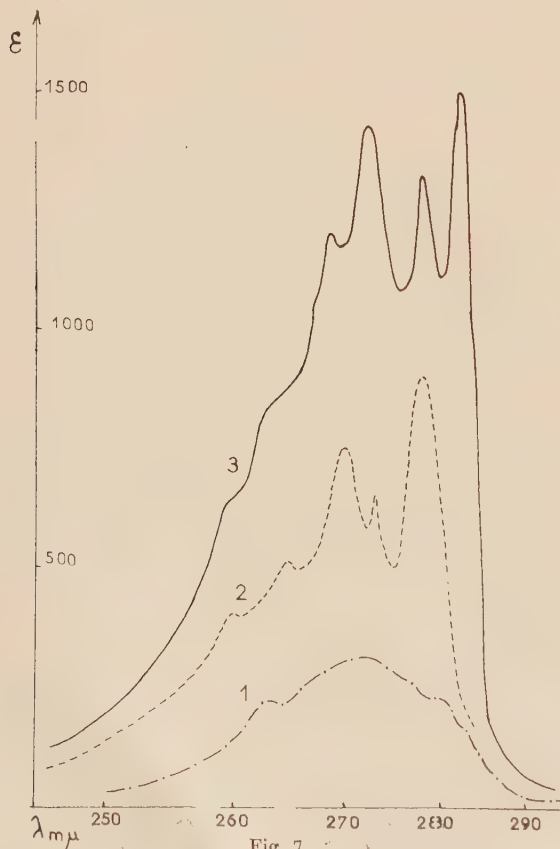


Fig. 7.

- 1: Diméthyl-9,10 Octahydro Phénanthrène.
- 2: Hexahydro-1,2,3,6,7,8 As-Indacène.
- 3: Diméthyl-4, Hexahydro As-Indacène.

Le spectre infrarouge ne présente aucune bande au-dessous de $1\,000\text{ cm}^{-1}$ ce qui laisse supposer que le noyau benzénique ne porte aucun hydrogène.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire a été pris à 60 MHz en solution dans $CDCl_3$ après chromatographie du carbure sur gel de silice. On ne détecte aucune bande dans la région des protons benzéniques ce qui confirme la substitution totale du noyau benzénique.

La bande $\delta = 2,17\text{ p.p.m.}$ (a) qui correspond à 6 protons est due aux deux groupes CH_3 en ortho ($O - C_6H_4 (CH_3)_2$; $\delta = 2,23\text{ p.p.m.}$) Le triplet $2,74-2,84-2,94\text{ p.p.m.}$ (b) correspond à 8 protons, les intensités relatives sont 2-4-2 protons. Il est produit par les 4 groupes CH_2 des cyclopentanes attachés au noyau, qui constitueraient avec les deux autres groupes CH_2 en α , 4 systèmes A_2X_2 identiques.

Le spectre nous fournit $J_{AX} : 6\text{ Hz}$. La même séparation se retrouve entre les bandes $\delta = 1,96$ et $\delta = 2,06$ (c) qui appartiennent aux groupes CH_2 en β du cycle aromatique (2 systèmes A_2X_4 identiques).

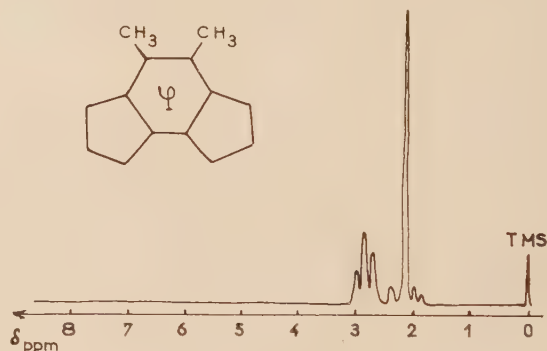


Fig. 8.

L'oxydation par l'anhydride chromique dans l'acide acétique conduit à un mélange très complexe de produits cétoniques et d'acides. Par contre l'oxydation par l'acide nitrique à 70 % suivant la méthode de NES et MOSERIC (61) fournit avec un rendement de 20 à 30 % l'acide mellique identifiée par son analyse et son point de fusion. Le point de fusion en mélange avec un échantillon authentique d'acide mellique préparé par oxydation suivant la même méthode de l'hexaméthyl-benzène ne montre pas de dépression.

b) Azulène substitué (XXVI) ou (XXVII) $C_{14}H_{14}$.

Après distillation le mélange des produits fournis par la déshydrogénation du cétole (XIII a) permet d'isoler par chromatographie l'azulène brut de l'indacène et la dicétone. Cet azulène purifié par extraction à l'acide sulfurique se présente comme un liquide violet $Eb_{0,05} = 85-87^\circ$ de formule brute $C_{14}H_{14}$.

Son spectre dans l'ultraviolet et le visible est caractéristique des carbures azuléniques. Il présente les bandes suivantes en solution dans le cyclohexane (tableau V).

La bande de plus forte absorption dans le visible, située à $580 m\mu$ pour l'azulène lui-même, subit des déplacements bien définis pour chaque substitution, ces déplacements variant avec le sommet substitué (62). En utilisant les valeurs moyennes des déplacements en $m\mu$ qui sont fournies (63) on trouve pour la structure proposée (méthyl en 6 ou en 8) la valeur de $565 m\mu$ en bon accord avec la valeur expérimentale trouvée $563 m\mu$ (fig. 9).

La déshydrogénation du cétole (XIII a) par le sélénium ou le palladium se fait très nettement en 2 stades par chauffage progressif en phase liquide. Vers 180° le cétole perd de l'eau. Si l'on arrête la réaction à ce moment on n'isole que l'hexahydroindacène substitué (XXI) la dicétone (X b) et la cétone éthylénique (XIV a). Si l'on poursuit le chauffage l'azulène apparaît vers $300-320^\circ$. Nous avons cherché à déterminer lequel des 3 produits du premier

stade donne naissance à l'azulène. Pour cela nous les avons soumis isolément à l'état pur à l'action du palladium.

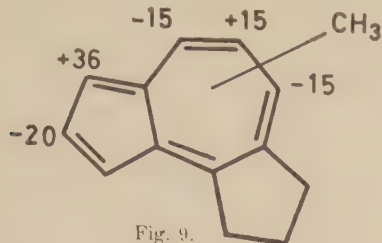


Fig. 9.

Seul le diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI) a donné une proportion notable d'azulène substitué en même temps qu'un dégagement d'hydrogène. Le carbure azulénique proviendrait donc d'une extension du cycle central de (XXI) ce qui nous conduit à proposer la formule (XXVI) ou (XXVII). La position du groupe CH_3 sera sans doute précisée par l'oxydation au permanganate que nous n'avons pu faire jusqu'alors faute de produit.

Le spectre infrarouge ne possède aucune bande entre $1\,450\text{ cm}^{-1}$ et $2\,800\text{ cm}^{-1}$ et au-dessous de 890 cm^{-1} rappelant en ceci le spectre de l'hexaméthyl benzène. Le spectre de R.M.N. présente 3 bandes $\delta = 1,73\text{ p.p.m.}$ 8 protons (CH_2 en β du noyau); $\delta = 2\text{ p.p.m.}$, 6 protons (CH_3) et $\delta = 2,6\text{ p.p.m.}$, 8 protons (CH_2 en α du noyau).

La formule (XXII) a été attribuée par SKVARCHENKO, LEVINA et OKHLOBYSTIN à un produit $E_b = 140^\circ$; $F = 94^\circ$ obtenu par réaction de DIELS-ALDER entre le bicyclohexène-1-yle et l'anhydride pyrocinchonique suivie de décarboxylation sur P_2O_5 à 300° . Le point de fusion fourni par les auteurs est en désaccord avec le nôtre, toutefois ils ne fournissent aucune autre donnée (59).

4. — Mécanisme de formation du diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène.

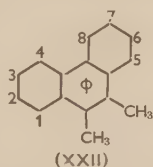
Cet hydrocarbure qui se forme à la fois par déshydratation à température peu élevée du cétole par l'acide paratoluène sulfonique et par action du sélénium ou du palla-

TABEAU V

Cyclohexane									
λ_{max} en $\text{m}\mu$	251,5	283,5	288,5	351	563	578	608	638	675
ϵ	20 100	27 000	25 500	4 270	410	388	370	épaulement	150

3. — Cas du méthyl-9 acétyl-10 hydroxy-9 dodécahydrofluorène (XIII c).

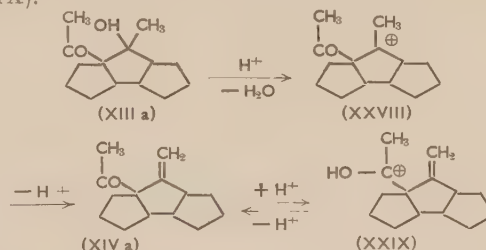
Déshydraté par l'acide paratoluène sulfonique ce cétole se comporte comme le méthyl-2 acétyl-1 hydroxy-2 tricyclo (6,3,0,0^{3,7}) undécane: il donne naissance à un carbure benzénique identifié comme le diméthyl-9,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène (XXII). Toutefois



ce carbure n'a pu comme dans le cas du cétole (XIII a) être obtenu par déshydrogénation. L'hydrocarbure benzénique obtenu est un solide en tablettes blanches nacrées $F = 150-152^\circ$, de formule $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Déshydrogéné par le palladium il ne fournit pas de carbure azulénique contrairement au diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI) mais conduit au diméthyl-9,10 phénanthrène $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ $F = 141-142^\circ$. (On donne pour ce composé $F = 139^\circ$ (64). Cette déshydrogénation établit la formule de (XXII) et par analogie confirme celle de (XXI).

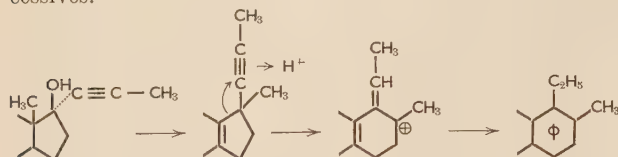
Le spectre ultraviolet est en bon accord avec la formule proposée. Il montre la présence d'un noyau benzénique: bande E: $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 228\text{ m}\mu$; $\epsilon = 8\,500$; bande B: $\lambda_{\text{max}}^{\text{alc}} = 272,5\text{ m}\mu$; $\epsilon = 300$. Le spectre reproduit plus haut avec celui du diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,4,5,6 as-indacène (XXI) montre la disparition de la structure fine de ce dernier et un effet hypochrome considérable par rapport à lui ($\epsilon = 300$ au lieu de $1\,500$). La présence de cycles en C_6 détruit la planéité de la molécule, augmente le nombre des vibrations, et gêne l'apparition de la structure fine de la bande B.

dium sur le même cétole doit provenir d'un produit de déshydratation de ce dernier. Sa formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ correspond à la perte de deux molécules d'eau par le cétole $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (XIII a). Nous avons recherché parmi les produits de transformation du cétole en présence d'acide paratoluène sulfonique celui susceptible de donner soit par action de cet acide soit par action du palladium le diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène. Nous avons soumis successivement à ces deux réactifs l' ϵ -dicétone (X a), les produits mineurs non identifiés (carbure benzénique $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ et cétone) fournis par la déshydratation et la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a). Seule cette dernière nous a donné l'hexahydroindacène (20 %) et seulement en présence d'acide paratoluène sulfonique. Il faut toutefois remarquer que cette cétone ne peut être le seul intermédiaire; le cétole d'où elle dérive donnant un rendement supérieur. D'autre part elle ne fournit pas de carbure benzénique par action du palladium. On peut penser qu'il existe deux mécanismes différents suivant qu'il s'agit du palladium où les réactions sont sans doute radicalaires, et de l'acide paratoluène sulfonique où doivent intervenir des espèces ioniques. En particulier à côté de la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a) doit intervenir le carbocation intermédiaire (XXVIII) ou l'acide conjugué de la cétone (XXIX).

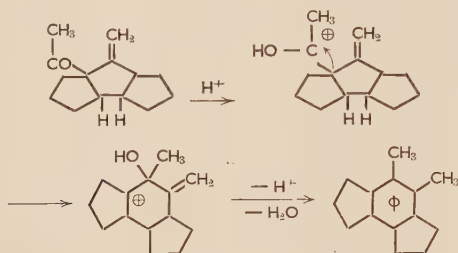


La transformation de (XIV a) en carbure benzénique (XXI) est à rapprocher de la déshydratation aromatisante

des éthynyl-17 α hydroxy-17 β stéroïdes en milieu acide (65) pour lesquels J. JACQUES et ses collaborateurs (66) proposent deux transpositions de WAGNER-MEERWEIN successives.



Ce mécanisme fait intervenir le carbocation provenant de la protonation de la triple liaison, dans notre cas ce serait l'acide conjugué de la cétone qui interviendrait.



Le même mécanisme est applicable à la formation du diméthyl-9,10 octahydrophénanthrène.

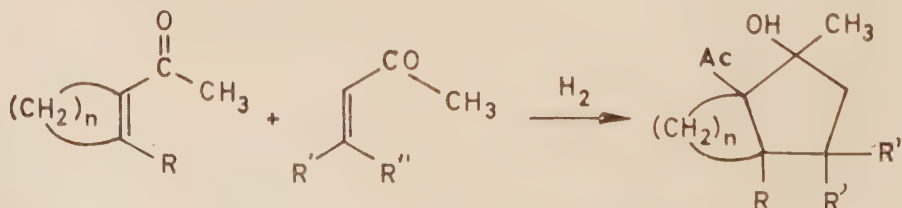
CONCLUSION

Le présent travail nous a permis d'établir la structure des produits de réduction condensatrice par l'amalgame de sodium dilué des cétones cycléniques conjuguées et de montrer qu'elle conduit principalement à la formation de diacétyl-2,2' dicyclo alcoyles (dicétones- ϵ) et de cétoles β tricycliques résultant de la cyclisation des dicétones précédentes.

Nous avons pu ainsi faire la synthèse de cétoles appartenant à une classe de composés tricycliques encore inconnus les « ternipentalanes-1,3 ». La déshydratation de ces cétoles conjointement à la réaction normale conduisant à une cétone éthylénique fournit des dérivés hydroaromatiques, la déshydrogénation permet en outre dans le cas du cétole à cycles pentaniques d'obtenir un azulène nouveau.

Certains de ces composés présentent une action insecticide intéressante et un pouvoir herbicide certain.

L'obtention de ces cétoles permet d'envisager par réduction mixte entre une cétone étudiée ici et une cétone α -éthylénique linéaire plus réactive la synthèse de produits bicycliques dérivant du perhydroindane ou du bicyclo (3,3,0) octane.



Nous avons pu déterminer avec certitude dans le cas du cycle hexanique la stéréochimie de la dicétone formée et constater une certaine stéréosélectivité de la réduction. Il serait intéressant de voir si cette stéréosélectivité se conserve lors des réductions mixtes. Nous pensons étudier ce problème.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les points de fusion ont été déterminés au microscope et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été pris sur spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 21 à optique de chlorure de sodium et les spectres UV sur un spectrophotomètre Beckman D.K. 2.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été pris en partie au Laboratoire de spectroscopie Hertzienne de la Sorbonne par M. le Professeur FREYMAN (appareil Trüb-Tauber) et en partie au Laboratoire de la Fimre Varian A. G. à Zurich (appareil Varian A. 60) par MM. MELERA et B. FURTH.

Les chromatographies de partage en phase vapeur (C.P.P.V.) ont été faites sur un appareil Prolabo.

Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire de micro-analyse de l'École Normale Supérieure.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES CÉTONES

I. — Acétyl-1 cyclopentène (I).

Dans un ballon à 3 tubulures de 1 l muni d'un agitateur étanche d'une ampoule de Mariotte et d'un réfrigérant à garde de chlorure de calcium on introduit 500 cm³ de chlorure de méthylène anhydre, 262 g de chlorure stannique (1 mole) et 78,5 g (1 mole) CH₃COCl. L'ensemble est amené à -10° et on ajoute goutte à goutte en 1 h 30, 85 g (1,25 mole) de cyclopentène anhydre en agitant. Lorsque l'adjonction est terminée on laisse tourner 2 h. Le mélange réactionnel est versé sur 1 kg de glace pilée et laissé en contact 1 nuit. La phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite au chlorure de méthylène. Les fractions de chlorure de méthylène sont jointes et neutralisées par une solution CO₂HNa. L'émulsion très stable qui ne manque pas de se produire est filtrée sur un adjuvant de filtration : l'hyflo-Supercel. On décante alors, lave la phase de chlorure de méthylène à l'eau, filtre sur Hyflo-Supercel, décante l'eau et sèche la phase organique sur SO₃Na₂ anhydre.

Après distillation du chlorure de méthylène, d'abord à pression atmosphérique, puis sous vide, la cétone chlorée résiduelle est mise à bouillir au reflux avec 150 g (1 mole) de diéthaniline durant 3 h.

L'acétyl-1 cyclopentène est distillé : Eb₁₈ = 65-68°. Rdt = 86 g (78 %).

Après redistillation l'acétyl-1 cyclopentène présente les constantes suivantes :

Eb ₁₈ = 65-66° ;	n_D^{20} = 1,4810 ;	d_4^{20} = 0,958.
Analyse C ₇ H ₁₀ O : Calc. % :	C 76,32	H 9,15
Tr. :	76,53	9,09.

Oxime F = 89-89,5°.

Analyse C ₇ H ₁₁ NO : Calc. % :	C 67,17	H 8,96	N 11,19
Tr. :	67,31	9,06	11,19.

d.n.p.h. 2,4 F = 201-202°.

Analyse C ₁₃ H ₁₄ O ₄ N ₄ : Calc. % :	C 53,79	H 4,86	N 19,30
Tr. :	53,86	5,12	19,09.

Semi-carbazone F = 211-212°.

UV : $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 238,5 m μ ; ϵ = 12 500 ; $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 309,5 m μ ϵ = 46.
IR : ν C = C : 1 615 cm⁻¹ ; ν C = O : 1 658 cm⁻¹ ; ν C = O ; 1 707 cm⁻¹ (faible).

Constantes en accord avec les valeurs de la littérature (67, 68).

La C.P.P.V. montre 5 % de cétone non conjuguée en accord avec le spectre UV si l'on prend la valeur $\varepsilon = 13\,000$ donnée par SCHUBERT et SWEENEY (69).

II. — Acétyl-1 cyclohexène (III).

Nous avons modifié légèrement la méthode de EARL ROYALS et HENDRY (70). L'appareillage et le mode opératoire sont identiques à ceux utilisés pour la préparation de l'acétyl-1 cyclopentène. Au mélange de 500 cm³ de chlorure de méthylène anhydre, 260 g SnCl₄ (1 mole) et 123 g (1,5 mole) de cyclohexène anhydre contenu dans le ballon on ajoute en 1 h par l'ampoule 103 g (1 mole) d'anhydride acétique à 99 % en agitant et en maintenant la température interne à 0 °C. L'adjonction terminée on laisse tourner encore 2 à 3 h précipite sur 1 kg de glace et la suite du traitement est analogue au cas de l'acétyl-1 cyclopentène sauf le traitement par diéthylaniline qui est inutile la réaction donnant directement la cétone éthylénique.

La distillation du mélange réactionnel donne

Eb₁₅ = 80-85°: acétyl-1 cyclohexène 87 g (70 %).

Eb₁₅ = 100-105°: acétyl-1 chloro-2 cyclohexane: 15 à 20 g.

La fraction 100-105° constituée par la cétone β -chlorée perd spontanément HCl en donnant 10 à 12 g d'acétyl-1 cyclohexène ce qui porte le rendement total à 80 %.

Après redistillation l'acétyl-1 cyclohexène présente les constantes suivantes:

Eb₁₈ = 85-86°; $n_D^{22} = 1,4905$; $d_4^{20} = 0,960$.

Analyse C₈H₁₂O: Calc. %: C 77,37 H 9,74
Tr. : 77,30 9,68.

d.n.p.h. 2,4 F = 207-208°.

Semi-carbazone F = 218-220°.

IR ν C = O: 1 667 cm⁻¹; ν C = C: 1 642 cm⁻¹.

UV $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 233 m μ ; $\varepsilon = 12\,500$; $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 308 m μ ; $\varepsilon = 48$.

L'ensemble est en accord avec les constantes (71) et le spectre UV (72) donnés dans la littérature.

La C.P.P.V., sur succinate de diéthylène glycol à 210° montre la présence de 1 à 2 % de forme non conjuguée (IR ν C = O: 1 710 cm⁻¹).

III. — Méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 (II).

50 g d'octane dione-2,7 sont dissouts dans le minimum d'alcool à 80° la solution est chauffée au reflux au bain-marie pendant 1/2 h après adjonction d'une solution de 15 g de potasse dans le minimum d'alcool à 80°. Après départ de l'alcool sous vide le résidu est additionné de 150 cm³ d'eau glacée et neutralisé goutte à goutte par de l'acide sulfurique à 66 °B en agitant fortement dans la glace jusqu'à décoloration. La solution aqueuse est extraite à l'éther, la phase étherée lavée avec quelques centimètres cubes de solution CO₂HNa, séchée sur SO₄Na₂ et l'éther distillé. La distillation du résidu donne 38,5 g (Rdt = 88 %) de méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 de constantes:

Eb₁₂ = 73-74°; $n_D^{19} = 1,4878$; $d_4^{19} = 0,960$.

Analyse C₈H₁₂O: Calc. %: C 77,37 H 9,74
Tr. : 77,37 9,70.

Semicarbazone F = 220-221°.

Dinitro-2,4 phényl hydrazone F = 174-175°.

IR: 1 615 cm⁻¹, 1 652 cm⁻¹, 1 675 cm⁻¹, 1 707 cm⁻¹ (faible).

UV $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 252,5 m μ ; $\varepsilon = 9\,600$; $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ = 310 m μ ; $\varepsilon = 84$.

On donne (69) $\varepsilon = 10\,000$. Il semble donc que l'on ait 4 % de forme non conjuguée, résultat en accord avec la C.P.P.V.

IV. — Pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentène-1 (V).

150 g de pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentanol-1 préparé selon WIEMANN et KOLOBIELSKY (7) 500 cm³ de benzène et 5 g

d'acide paratoluène sulfonique sont chauffés au reflux dans un appareil de DEAN et STARK. Lorsqu'on a recueilli par distillation azéotropique la quantité théorique d'eau (14 cm³) la solution benzénique résiduelle est lavée au bicarbonate; filtrée sur Hyflo-Supercel, lavée à l'eau, séchée et distillée. On recueille 113 g de cétone (Rdt = 83 %) dont les constantes sont celles fournies par WIEMANN et KOLOBIELSKY. La C.P.P.V. sur silicone révèle la présence de 6 % de forme non conjuguée.

CHAPITRE II

RÉDUCTION PAR L'AMALGAME DE SODIUM

Le mode opératoire et l'appareillage pour la préparation de l'amalgame de sodium à 2,5 % et pour la réduction des cétones est celui décrit par J. WIEMANN et M. JON (47).

Toutes les réductions ont été faites sur une demi molécule gramme de cétone émulsionnée dans 1 000 cm³ d'eau et 200 cm³ d'éther. L'amalgame de sodium à 2,5 % (excès de 2,5 fois) est ajouté goutte à goutte en 36 h dans le milieu réactionnel fortement agité et maintenu entre — 5 et 0°. On laisse tourner encore 12 h. Nous avons maintenu le plus fidèlement possible les mêmes conditions d'agitation, de température, de milieu et de vitesse d'adjonction de l'amalgame pour l'ensemble des réductions quelle que soit la cétone réduite.

A la fin de l'opération la phase étherée est décantée, le mercure lavé à l'éther, la phase aqueuse filtrée sur Hyflo-Supercel et extraite à l'éther. Les fractions étherées jointes sont séchées, l'éther chassé et le résidu fractionné.

Pour chacune des cétones nous avons fait un essai à blanc sans sodium afin de nous assurer de l'absence de produits ne provenant pas d'une réduction. (L'eau est remplacée par une solution NaOH identique à celle obtenue en fin de réduction.)

I. — Réduction de l'acétyl-1 cyclopentène (I).

Le produit de réduction de 55 g d'acétyl-1 cyclopentène fractionné sous 0,5 mm donne les fractions suivantes (I) (piège) 3 g — (II) 80-96° 2 g — (III) 96-98° 10 g — (IV) 98-106° 1 g — (V) 106-108° 31 g résidu 4 g.

La fraction (I) (Eb₁₅ = 52-54°) est constituée par l'acétyl cyclopentane (VI), identifié par C.P.P.V., à l'aide d'un échantillon authentique, préparé par hydrogénation de l'acétyl cyclopentène sur nickel de Raney et par séparation par le réactif T dans les conditions habituelles (46). Les caractéristiques physiques et spectrales et les dérivés sont en accord avec ceux connus de l'acétyl cyclopentane (71).

La fraction III est constituée en presque totalité par le diacétyle-2,2' dicyclopentyle (X a) Eb_{9,05} = 96-97°; $n_D^{15} = 1,5045$ qui cristallise spontanément en aiguilles blanches F = 51,5-52°.

La fraction V est constituée par le mélange des cétoles- β . Elle laisse déposer le méthyl-5 acétyl-1 hydroxy-5 ternipentalane-1,3 (XIII a) forme solide F = 47-48° (40 %). Les eaux-mères sont un mélange des isomères liquides de ce cétole. Il n'a pas été possible de le résoudre ni par distillation ni par cristallisation, ni par chromatographie. Nous n'avons pu mettre en évidence l' α -glycol de duplication. Aucune des fractions ne donne d'ailleurs la réaction caractéristique des α -glycols à l'acide périodique (72) bien que celle-ci soit positive pour des glycols d'encombrement comparable (pinacol camphre-cyclohexanone).

La fraction intermédiaire (II) traitée par le réactif T permet d'isoler en faible proportion dans la phase cétonique la cétone éthylénique (XIV a).

II. — Réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 (II)

Le produit de réduction de 62 g de méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 distillé sous 0,05 mm donne les fractions suivantes:

(I) (piège) 6 g — (II) 60-90° 9 g — (III) 90-115° 2 g — (IV) 115-125° 42 g — Résidu 2 g.

Méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane forme trans (VII).

Le produit (I) par redistillation fournit le méthyl-2 acétyl-1 cyclopentane (Rdt = 10 %) $E_{b_{13}} = 56-57^\circ$; $n_D^{21} = 1,4410$ infra-rouge $\nu C = O$ 1 715 cm^{-1} .

Dinitro-2,4 phénylhydrazine: $F = 106-106,5^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{18}O_4N_4$: Calc. %: C 54,89 H 5,92 N 18,29
Tr. : 55,13 6,16 18,20.

Semicarbazone $F = 168-169^\circ$.

Analyse $C_9H_{17}ON_3$: Calc. %: C 59,01 H 9,27 N 22,92
Tr. : 59,12 9,18 23,15.

Hydrogénation catalytique du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène.

12,4 g de cétone (1/10 mole) dissous dans 100 cm^3 d'éther sont hydrogénés à pression atmosphérique sur nickel de Raney, on fixe à 19 $^\circ C$, 2 410 cm^3 (vol. théorique 2 390 cm^3). Après départ de l'éther le résidu (12,2 g) est traité dans les conditions ordinaires par le réactif T. La partie cétonique (8 g) $E_{b_{14}} = 57-58^\circ$; $n_D^{21} = 1,4412$ d.n.p.h. 2,4; $F = 105-106^\circ$, S.C.F. = 167-168 $^\circ$ IR $\nu C = O$, 1 715 cm^{-1} donne par CPPV sur D.E.G.S. un seul pic de temps de rétention identique à celui de la cétone formée dans la réduction. Le mélange des dérivés avec ceux de cette dernière cétone ne donne pas de dépression. La partie non cétonique (3 g) $E_{b_{14}} = 53-54^\circ$; $n_D^{21} = 1,4415$ présente en CPPV un nouveau pic attribué à la forme *cis*. La S.C. $F = 168-170^\circ$ abaisse à 150-155 $^\circ$ le point de fusion de celle de la cétone de réduction, comportement caractéristique de la forme *cis*.

Triméthyl-1,2,4 (méthyl-2' cyclopentène-1') yl-2 $\Delta^{4,5}$ oxa-3 bicyclo (3,3,0) octane (XII).

La fraction (II) est traitée (15 g) par le réactif T dans les conditions ordinaires. La partie cétonique est constituée par la cétone (XIV b) étudiée plus loin. La partie non cétonique (10 g) redistillée fournit le dihydrofurannique (XII) $E_{b_{0,05}} = 76-78^\circ$, $n_D^{24} = 1,5080$. Constante diélectrique: 3-IR 1 590 cm^{-1} ; 1 672 cm^{-1} .

Analyse $C_{16}H_{24}O$: Calc. %: C 82,70 H 10,41
Tr. : 82,90 10,45.

Ce produit ne possède pas d'hydrogène mobile (Zérevitinoff) et ne donne pas ce dérivé avec les réactifs de la fonction CO.

Isomérisation. — 10 g de furannique (X) dissous dans 20 cm^3 d'acide acétique glacial sont chauffés à 100 $^\circ$ et agités sous argon pendant 72 h. Après départ de l'acide acétique sous vide le résidu lavé au bicarbonate, est distillé puis traité par le réactif T. On récupère ainsi 4 g de produit de départ et 3 g de cétone homogène en C.P.P.V. Sa d.n.p.h.-2,4, $F = 146-147^\circ$ ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec celle de la cétone (XIV b).

Les fractions IV de plusieurs réductions (60 g) refractionnées donnent une partie $E_{b_{0,05}} = 110-115^\circ$ (5 g) qui cristallise peu à peu fournissant le diméthyl-1,1' diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X b), et une partie principale (50 g) $E_{b_{0,05}} = 125-128^\circ$ constituée par le mélange des cétols (XIII b).

III. — Réduction de l'acétyl-cyclohexène (III).

Le diacétyl-2,2' dicyclohexyle (X c) étant insoluble dans l'eau et dans l'éther reste en suspension très fine dans le milieu réactionnel après réduction. Ce dernier est filtré à travers une couche d'Hyflo Supercel, le mercure et l'appareil sont rincés au chloroforme. Les fractions chloroformiques séchées et distillées donnent 14 g (25 %) de dicétone brute.

Après élimination de la dicétone le milieu réactionnel est traité comme de coutume et le fractionnement donne:

I (piège) 3 g — II $E_{b_{0,05}} = 85-87^\circ$ (6 g) — III 87-130 $^\circ$ (1 g) — IV 130-135 $^\circ$ (35 g) — Résidu 2 g.

Acétyl-cyclohexane (VIII).

Les fractions I réunies sont redistillées et traitées par le réactif T. La partie cétonique (60 %) est constituée par l'acétyl cyclohexane $E_{b_{14}} = 63-64^\circ$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazine $F = 142-143^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{18}O_4N_4$: Calc. %: C 54,89 H 5,92 N 18,29
Tr. : 54,85 6,14 18,16

Semicarbazone $F = 176-177^\circ$.

IR $\nu C = O$ 1 708 cm^{-1} , UV $\lambda_{max}^{alc} = 277 m\mu$; $\epsilon = 33$ identifié par préparation d'un échantillon authentique:

12,4 g d'acétyl cyclohexène dissous dans 100 cm^3 d'éther sont hydrogénés sur Nickel de Raney à 20 $^\circ$. Après départ de l'éther le résidu est traité par le réactif T. La partie cétonique distillée est identique à la cétone obtenue dans la réduction (constantes, spectres, C.P.P.V.).

(Cyclohexène-1) yl-1 éthanol.

La partie non cétonique du traitement par le réactif T des fractions I renferme un alcool éthylique (IR: $\nu C = C$ 1 650 cm^{-1} $\nu OH = 3 450 cm^{-1}$), identifié comme le (cyclohexène-1) yl-1 éthanol par préparation d'un échantillon authentique. A cette fin 5 g d'acétyl-1 cyclohexène sont réduits dans les conditions ordinaires par l'hydrure de lithium aluminium. Les spectres IR des deux produits sont superposables.

La fraction principale IV redistillée est constituée par le mélange des cétols- β dont la forme solide cristallise spontanément. L'adjonction d'éther de pétrole permet de retirer environ 50 % de la fraction IV sous forme solide $F = 90-91^\circ$ (XIII c).

Lors de certaines réductions cette fraction laisse déposer un second solide $F = 116-117^\circ$ dont l'étude en cours laisse penser qu'il s'agit d'une forme stéréoisomère du cétol (XIII c).

La fraction intermédiaire II permet d'isoler la cétone β -éthylénique (XIV c) ainsi que d'autres produits cétoniques non identifiés. Elle ne nous a pas permis d'isoler de dérivé dihydrofurannique.

IV. — Réduction de l'isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène-1 (IV).

La seule réduction effectuée sur ce composé l'a été sur les 10 g (1/15 mole) fournis par le Dr. H. SCHMIDT et avec un excès de sodium de 5 fois (3,2 kg d'amalgame à 2,5 $^\circ/_{00}$). La majeure partie du produit de réduction (8 g) distille à $E_{b_{0,05}} = 142-144^\circ$. Cette fraction laisse déposer la dicétone cristallisée (2 g), les eaux-mères étant le mélange des cétols.

V. — Réduction du pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentène-1 (V).

Par suite de l'encombrement de la cétone nous avons pris un excès de sodium de 3 fois la quantité théorique, l'adjonction de l'amalgame étant poursuivie pendant 48 h.

La distillation du mélange fourni par la réduction de 90 g (1/2 mole) de cétone donne 75 g $E_{b_{15}} = 95-105^\circ$. Le résidu (15 g) cristallise entièrement. Par distillation sous 0,05 mm on en sépare 8 g d'un cétol $E_{b_{0,05}} = 48-50^\circ$; $F = 76-77^\circ$. Masse moléculaire trouvée 200 (Rast) $C_{12}H_{22}O_2$ (Calc. %: C 72,68 H 11,18; Tr %: C 72,84 H 11,13) et le résidu est chromatographié sur 200 g d'alumine force I. On recueille encore 0,5 g du produit précédent et 4,5 g de cétol (XIII e) $F = 120^\circ$.

Pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentane trans (IX).

La fraction $E_{b_{15}} = 95-105^\circ$ redistillée montre en C.P.P.V. 2 pics le premier identifié comme celui de la cétone de départ (20 %) le second étant celui de la cétone (IX) (80 %). Cette dernière cétone a été préparée selon le mode opératoire de KOLOBIELSKI (18).

CHAPITRE III

ÉTUDE DES DICÉTONES DE RÉDUCTION DUPLICATIVE

Nous ne redonnerons pas ici les caractéristiques spectrales (IR, UV, R.M.N.) fournies dans la partie théorique.

I. — Réduction de l'acétyl-1 cyclohexène : cis-syn-cis diacétyl-2,2' dicyclohexyle.

Aiguilles blanches F = 177,5-178°.

Analyse $C_{16}H_{26}O_2$: Calc. %: C 76,75 H 10,46
Tr. : 76,76 10,38.

Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) $tr = 255 \pm 5$, Calc.: 254. Oximation selon DESSEIGNE: dosé 1,95 équivalent C=O au bout de 16 h. Après dosage la bis-oxime précipite (95 %) F = 285-287° (Dioxanne).

Analyse $C_{16}H_{28}O_2N_2$: Calc. %: C 68,53 H 10,07 N 9,99
Tr. : 68,31 10,23 9,59.

Mono dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 197-198°; IR ν C=O 1 705 cm^{-1} .

Analyse $C_{22}H_{30}O_5N_4$: Calc. %: C 61,38 H 7,02 N 13,02
Tr. : 61,22 7,28 13,19.

Bis dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 228-230°.

Analyse $C_{28}H_{34}O_8N_8$: Calc. %: C 55,07 H 5,01 N 18,35
Tr. : 54,82 5,54 18,48.

Acide cis-syn-cis perhydropyridique (XV c).

L'oxydation par l'hypobromite a été faite selon la méthode de MORGAN (73). Une solution de 2,5 g (1/10 mole) de cétone (X c) dans 75 cm^3 de dioxanne est versée goutte à goutte par une ampoule à brome chauffée dans une solution BrONa préparée à partir de 9,6 g de brome et 320 cm^3 NaOH à 10 % (excès de 10 fois) chauffé à 30° et agitée. Après adjonction de la cétone une quantité égale à la solution BrONa identique est ajoutée et l'ensemble est agité à 30° pendant une nuit. Après destruction par SO_3HNa de l'excès d'hypobromite le mélange réactionnel est extrait à l'éther (partie neutre). La phase aqueuse est additionnée à 0° d'acide sulfurique concentré jusqu'à virage du rouge Congo puis extraite à l'éther (partie acide). La partie neutre donne par évaporation 2 g de solide qui après recristallisation dans l'éther de pétrole donne 1 g de cristaux noirissant à la lumière et au contact des métaux. C'est la cétone hexabromée (XVI) F:

Analyse $C_{16}H_{20}O_2Br_6$: Calc. %: Br 66,29 Tr.: %: 65,90.

On isole également 0,3 g CBr_4 .

La partie acide évaporée donne 1,3 g d'un solide qui recristallisé dans le mélange méthanol-éther isopropylique donne F = 289-290°.

Analyse $C_{14}H_{22}O_4$: Calc. %: C 66,11 H 8,72
Tr. : 66,25 8,60

M par acidimétrie (pH mètre) Tr: 250.

Diester méthylique de l'acide (XV c).

Une solution de 0,19 g de diazométhane dans l'éther préparé à partir de 0,7 g de nitrosométhyluréc est ajoutée goutte à goutte à 0° jusqu'à coloration jaune à une solution de 0,5 g de l'acide (XV c) dans 10 cm^3 du mélange méthanol-éther anhydres. Après départ des solvants le diester brut est chromatographié sur Florisil. On obtient 450 mg F = 73-74°.

Analyse $C_{16}H_{26}O_4$: Calc. %: C 68,05 H 9,28
Tr. : 68,15 9,25.

Réduction de la dicétone (X c) par l'hydrure de lithium aluminium.

2,5 g de dicétone (X c) sont placés dans la cartouche d'un soxhlet et 1,9 g $AlLiH_4$ sont dissous dans 100 cm^3 d'éther anhydre placés dans le ballon. Au bout de 18 h toute la dicétone est extraite de la cartouche, on laisse encore bouillir 6 h, refroidit dans la glace, détruit l'excès $AlLiH_4$ par de l'acétate d'éthyle, on termine selon les techniques habituelles et récupère 2,250 g de produit solide que l'on chromatographie sur 75 g d'alumine force I. On sépare ainsi un diol (XVIII) F = 141-142° (1,600 g) et un céto F = 124-126° (350 mg)

diol (XVIII): Analyse $C_{16}H_{30}O_2$: Calc. %: C 75,53 H 11,89
Tr. : 75,70 11,79.

Oximation: 0 % CO. — Dosage de Zérévitinoff selon Soltys: 0,98 OH par molécule-magnésien consommé: 1 mole par mole de diol-500 mg de diol chromatographiés sur 30 g d'alumine force I sont récupérés en un seul pic (fusion inchangée)

cétol. Analyse $C_{16}H_{28}O_2$: Calc. %: C 76,13 H 11,18
Tr. : 75,98 11,00.

Dosage de Zérévitinoff: 1,05 OH par molécule.

Oximation: dosé 0,9 groupes CO en 4 h.

II. — Réduction de l'acétyl-1 cyclopentène: Diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a):

F = 51,5-52°.

Analyse $C_{14}H_{22}O_2$: Calc. %: C 75,63 H 9,97
Tr. : 75,56 9,82.

Bis-dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 286-288°.

Analyse $C_{26}H_{30}O_8N_8$: Calc. %: C 53,60 H 5,19 N 19,24
Tr. : 53,31 5,23 18,99.

Dosage d'oximation selon DESSEIGNE sur 400 mg: 1,9 groupe CO en 10 h. Après dosage l'alcool est chassé sous vide, le solide résiduel est lavé par 50 cm^3 HCl étendu, puis 50 cm^3 d'eau et extrait à l'éther. La solution étherée lavée au bicarbonate et à l'eau est séchée et distillée. On recueille ainsi 360 mg (80 %) de bis-oxime F = 193-195°.

Analyse $C_{14}H_{24}O_2N_2$: Calc. %: C 66,63 H 9,59 N 11,10
Tr. : 66,23 9,57 11,23.

Acide dicyclopentyle dicarboxylique-2,2' (XV a).

L'oxydation de la dicétone (X a) par BrONa est effectuée sur 2,22 g (1/100 mole) dans les mêmes conditions que celles utilisées pour (X c). On recueille 800 mg CBr_4 et 1,7 g de diacide F = 207-208°.

Analyse $C_{12}H_{18}O_4$: Calc. %: C 63,69 H 8,02
Tr. : 63,94 7,96.

Masse moléculaire par acidimétrie (pH mètre): 220.

Réduction de la dicétone (X a) par $AlLiH_4$.

On dissout 600 mg $AlLiH_4$ dans 60 cm^3 d'éther anhydre. A cette solution agitée on ajoute goutte à goutte en 1 h en maintenant l'éther à reflux doux 740 mg de dicétone (X a) en solution dans 20 cm^3 d'éther. Après traitement habituel on isole 700 mg de solide dont la fusion est étalée de 70 à 95°.

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. %: C 74,28 H 11,58
Tr. : 74,29 11,37.

Dosage de Zérévitinoff: 1,92 OH par molécule. Aucune séparation n'a pu être effectuée par chromatographie ou recristallisation.

III. — Réduction de l'isopropényl-4 acétyl-1 cyclopentène: Di isopropényl-4,4' diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X d).

Les cristaux essorés sont chromatographiés sur 80 g d'alumine force I. On recueille 1,9 g de dicétone F = 76-77°.

Analyse $C_{20}H_{30}O_2$: Calc. %: C 79,42 H 10,00
Tr. : 78,98 9,80.

Semi-microdosage d'oximation selon NAV (74): 2 équivalents CO par mole. Microhydrogénation à 20° en présence de nickel de Raney sur 302,4 mg (1/1 000 mole). Volume H_2 fixé = 49 cm^3 . Volume théorique 48 cm^3 . Le produit hydrogène est une huile $E_{0,05} = 140^\circ$ (bain d'air).

IV. — Réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène-1 : diméthyl-1,1' diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X b).

La dicétone (X b) fond à 173-175°.

Analyse $C_{16}H_{26}O_2$: Calc. %: C 76,75 H 10,46
Tr. : 76,54 10,18.

Dosage par oximation selon DESSEIGNE: 1,85 équivalent CO en 24 h. La bis-oxime est extraite comme plus haut F = 213-215°.

Analyse $C_{16}H_{28}O_2N_2$: Calc. %: C 68,53 H 10,07 N 9,99
Tr. : 68,94 9,92 10,32.

Bis-dinitro-2,4 phénylhydrazone: F = 245-246°.

Analyse $C_{28}H_{34}O_8N_8$: Calc. %: C 55,07 H 5,61 N 18,35
Tr. : 55,07 5,81 17,97.

Bis-semicarbazone F = 237-238°.

Analyse $C_{18}H_{32}O_2N_6$: Calc. %: C 59,31 H 8,85 23,06
Tr. : 59,19 8,92 22,84.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES CÉTOLS-β.

I. — Réduction de l'acétyl-1 cyclopentène: méthyl-5 acétyl-1 hydroxy-5 ternipentalane-1,3 $C_{14}H_{22}O_2$ (XIII a).

La forme solide est décrite dans la partie théorique chapitre v.

Forme liquide: après cristallisation du cétol solide le liquide résiduel redistillé est chromatographié sur alumine force I. On recueille une fraction de dicétone (5 %) une fraction de cétol solide (10 %) et le cétol liquide (75 %) $E_{b,0.05} = 105-108°$; $n_D^{15} = 1,5000$.

Analyse $C_{14}H_{22}O_2$: Calc. %: C 75,63 H 9,97
Tr. (solide): 75,64 9,88
(liquide): 75,75 10,15.

Masse moléculaire (Rast.) solide: 215, liquide: 210.

Dosage de Zerevitinoff: groupes OH par mole: solide 1,00-liquide 1,1.

Dosage d'oximation selon DESSEIGNE: 1,95 groupe CO (liquide), 1,80 groupe CO (solide). Dans les deux cas on isole la bis-oxime F = 193-195° de (X a).

La dinitro-2,4 phénylhydrazone (0,8 g), soit du cétol solide, soit du cétol liquide, est chromatographiée sur 60 g d'alumine I. On isole la bis dinitro-2,4 phénylhydrazone de la dicétone (X a) et la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la cétol F = 153-154°.

Analyse $C_{20}H_{26}O_5N_4$: Calc. %: C 59,69 H 6,51 N 13,92
Tr. : 59,93 6,87 13,88.

Infrarouge: absence de bande CO.

II. — Réduction du méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène: triméthyl-2,3,5 acétyl-1 hydroxy-5 ternipentalane-1,3 $C_{16}H_{26}O_2$ (XIII b).

La fraction constituée par le mélange des cétols est traitée (30 g) par le réactif T. La fraction cétonique (10 g) $E_{b,0.05} = 115-116°$ laisse déposer 6 g de cétol solide F = 89-90°, la fraction non cétonique $E_{b,0.05} = 108-110°$; $n_D^{20} = 1,5165$; $d_4^{20} = 1,05$ donne les mêmes dosages et mêmes dérivés que le solide.

Dosage de Zerevitinoff: solide 1,00 groupe OH, liquide 1,05 groupe OH.

Dosage d'oximation: solide 1,98 groupe CO, liquide 1,80 groupe CO en 18 h. Masse moléculaire (solide): tr. 235; calc.: 250.

Analyse $C_{16}H_{26}O_2$: calc. %: C 76,75 H 10,46;
Tr. : C 76,71 H 10,46.

Le solide et le liquide donnent les bis dérivés du diméthyl-1,1' diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X b) (épreuve du point de fusion et analyses).

III. — Réduction de l'acétyl-1 cyclohexène: méthyl-9 acétyl-10 hydroxy-9 dodecahydrofluorène (XIII c).

Isomère solide: F = 90-91° après chromatographie sur Florisil
Masse moléculaire Tr.: 260, Calc.: 250.

Analyse $C_{16}H_{26}O_2$: Calc. %: C 76,75 H 10,46
Tr. : 76,94 10,47.

Dosage de Zerevitinoff: 1,5 H mobile par mole.

Dosage d'oximation 1,1 groupe CO par mole, il se forme la bis-oxime de la dicétone (X c). L'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazone donne le mono d.n.p.h.-2,4 (40 %) F = 197-198° et la bis d.n.p.h.-2,4 F = 228-230° (60 %) de cette dicétone séparables par chromatographie sur alumine.

Fraction liquide: la chromatographie sur Florisil ou alumine et traitement par le réactif T ne permettent aucune séparation. Les dosages et dérivés sont analogues à ceux de l'isomère solide.

IV. — Décétolisation des cétols (XIII) (XIII b) et (XIII c).

L'application de la technique de SPECK et FORIST (51) permet d'isoler après traitement des cétols (XIII a) et (XIII c), par chromatographie sur alumine, les dicétones (X a) et (X c) respectivement. Le traitement du cétol (XIII b) laisse ce dernier inchangé (chromatographie sur alumine et analyse par C.P.P.V.). Le traitement des isomères liquides des 3 cétols donne les mêmes résultats.

V. — Crotonisation des dicétones (X a) et (X c).

10 g de dicétone et 100 cm³ de potasse alcoolique à 10 % sont portés au reflux à 6 h. L'alcool est distillé sous vide, on ajoute 150 cm³ d'eau et on neutralise KOH dans la glace par SO_4H_2 . Après extraction à l'éther, neutralisation, séchage et distillation de celui-ci, le résidu est distillé. On isole ainsi les cétones éthyléniques (XIV a) et (XIV c) identifiées par C.P.P.V. sur succinate de diéthylène glycol, et par comparaison de leur spectre IR et UV et de leurs dérivés avec ceux de ces cétones produites par déshydratation des cétols (XIII a) et (XIII c).

VI. — Déshydratation des cétols (XIII a) (XIII b) et (XIII c).

Le même mode opératoire a été suivi pour chacun de ces cétols tant sous leur forme solide que liquide: 30 g du cétol 500 mg d'acide paratoluène sulfonique dissous dans 300 cm³ de benzène sont maintenus à reflux 16 h dans un appareil de DEAN et STARK. Après extraction habituelle le produit de réaction est séparé en partie cétonique et partie non cétonique par le réactif T.

Déshydratation de (XIII a). — La partie cétonique (19 g) donne par distillation une fraction I $E_{b,0.05} = 79-81°$ et une fraction II $E_{b,0.05} = 96-100°$. La fraction I redistillée fournit 12 g de cétone (XIV a). La fraction II (10 g) cristallise en partie. Après chromatographie sur alumine force I on recueille 7 g de diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a) et 2,1 g de produit cétonique liquide non identifié. La partie non cétonique (10 g) distillée fournit 2 g de produit $E_{b,16} = 60-62°$ et 7 g de diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI) qui cristallise et que l'on chromatographie successivement sur alumine et gel de silice (étude chapitre v).

Le produit volatil est un hydrocarbure benzénique $n_D^{21} = 1,4835$.

Analyse $C_{10}H_{14}$: Calc. %: C 89,49 H 10,51
Tr. : 89,57 10,65.

UV : $\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 262 \text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 300$) $267 \text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 370$), $273 \text{ m}\mu$ ($\varepsilon = 320$).
 IR : 1 605, 1 455, 1 380, 875, 838, 808, 755, 698 cm^{-1} .

Déshydratation de (XIII c). — La partie cétonique (22 g) donne par distillation 14 g de cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV c) que l'on redistille ($\text{Eb}_{0,05} = 87-89^\circ$) et 7 g $\text{Eb}_{0,05} = 115-120^\circ$ que l'on chromatographie sur 280 g d'alumine I. On recueille ainsi 5 g de diacétyle-2,2' dicyclohexyle $F = 177,5-178^\circ$ (X c) et 1,7 g de produits liquides non identifiés. La partie non cétonique (8 g) est solide. Par chromatographie sur 300 g d'alumine on isole encore 2 g de dicétone (X c) et 5 g de diméthyl-9,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène (XXII) qui après chromatographie sur gel de silice fond à $150-152^\circ$.

Déshydratation de (XIII b). — Le traitement au réactif T ne fournit pas de produit non cétonique. La phase cétonique redistillée conduit à la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV b) obtenue avec un rendement de 75 à 80 % par rapport au cétole de départ. Le résidu de distillation chromatographié sur alumine donne 600 mg de dicétone (X c) $F = 173-175^\circ$ et une fraction variable de cétole de départ n'ayant pas réagi.

VII. — Cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques tricycliques XIV.

Méthylène-5 acétyle-1 ternipentalane-1,3 (méthylène-2 acétyle-1 tricyclo (6,3,0,0^{3,7}) undécane (XIV a).

Cette cétone est un liquide incolore, mobile, $\text{Eb}_{15} = 145-146^\circ$, $n_D^{20} = 1,5095$ homogène en C.P.P.V.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$: Calc. % : C 82,30 H 9,86
 Tr. : 82,32 9,72.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 142-143^\circ$:

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$: Calc. % : C 62,48 H 6,29 N 14,57
 Tr. : 62,64 6,51 14,48.

Oxime $F = 90-91^\circ$.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$: Calc. % : C 76,66 H 9,65 N 6,39
 Tr. : 76,39 9,70 6,39.

Masse moléculaire trouvée par oximation selon DESSEIGNE : 200.

Diméthyl-2,3 méthylène-5 acétyle-1 ternipentalane-1,3 (diméthyl-7,8 méthylène-2 acétyle-1 tricyclo (6,3,0,0^{3,7}) undécane (XIV b).

Liquide incolore $\text{Eb}_{15} = 157-158^\circ$; $n_D^{20} = 1,5155$; $d_4^{20} = 1,002$.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$: Calc. % : C 82,70 H 10,41
 Tr. : 82,61 10,30.

Test à l'hypobromite de sodium positif — test au tétranitrométhane positif. Semicarbazone : $F = 200-202^\circ$ — Ultraviolet ($\lambda_{\max}^{\text{alc}} = 229 \text{ m}\mu$; $\varepsilon = 12\,000$).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 147-147,5^\circ$.

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$: Calc. % : C 64,06 H 6,84 N 13,58
 Tr. : 63,95 6,85 13,61.

Oximation selon DESSEIGNE : masse moléculaire trouvée : 240 (dosé 0,96 équiv. C = O).

Cette dicétone peut être isolée directement des produits de réduction du méthyl-2 acétyle-1 cyclopentène. Elle constitue la partie cétonique du traitement par le réactif T de la fraction intermédiaire II. Après distillation cette fraction est analogue en C.P.P.V. à la cétone (XIV b) obtenue par déshydratation du cétole et ses dérivés cristallisés ne donnent pas de dépression du point de fusion avec ceux de cette dernière.

Méthylène-9 acétyle-10 dodécahydrofluorène (XIV c).

La déshydratation du cétole (XIII c) conduit à un mélange de cette cétone avec son isomère le méthyl-9 acétyle-10 Δ -9,12 perhydrofluorène provenant de la rentrée de la double liaison dans le cycle central. Le mélange peut être enrichi en ce dernier par reflux sur du charbon palladié à 300° . Le mélange de déshydratation permet d'isoler le premier isomère par distillation $\text{Eb}_{12} = 160-162^\circ$; $n_D^{20} = 1,5180$. Le dosage d'oximation selon DESSEIGNE donne une masse moléculaire de 238 pour 232 calculé, l'oxime récupérée fond à $168-170^\circ$.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ON}$: Calc. % : C 77,68 H 10,19 N 5,66
 Tr. : 77,90 10,43 5,65.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $F = 187-188^\circ$.

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$: Calc. % : C 64,06 H 6,84 N 13,58
 Tr. : 63,97 7,09 13,34.

Ozonolyse des cétones $\beta\gamma$ -éthyléniques (XIV a) et (XIV b).

Le mode opératoire utilisé est identique pour chacune des cétones : 2,5 g de cétone soigneusement purifiée et dont la pureté est contrôlée par C.P.P.V., sont dissous dans 40 cm^3 d'anhydride acétique et traités à -20° par un courant d'oxygène à 5 % d'ozone jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé. Le produit d'ozonation est versé dans 200 cm^3 d'eau glacée et on ajoute 25 g de zinc en agitant énergiquement et en faisant circuler un courant d'azote dans le mélange. L'ensemble est porté peu à peu à l'ébullition que l'on maintient 1 h en recueillant l'azote et l'eau distillée dans un barboteur contenant une solution sulfurique de dinitro-2,4 phénylhydrazine, que l'on remplace ensuite par de l'eau. Le contenu du barboteur à eau amené à pH 4,6 par de l'acide acétique est traité par une solution de dimédon dans l'alcool (75). On recueille la dimédone du formol $F = 189-191^\circ$, ne déprimant pas le point de fusion d'un échantillon authentique. La dinitro phénylhydrazone recueillie $F = 164-165^\circ$ est identifiée par point de fusion du mélange avec celle du formol. La quantité de formol fixée par les deux réactifs est environ 90 % de la théorie.

Après filtration et rinçage du zinc à l'éther la solution aqueuse est neutralisée et extraite à l'éther. On recueille 2 g de produit que l'on distille. On trouve pour (XX a) : $\text{Eb}_{0,05} = 88-90^\circ$.

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$: Calc. % : C 75,69 H 8,79
 Tr. : 75,85 8,70.

IR ν C = O 1 710 cm^{-1} et 1 738 cm^{-1} . On a de même pour (XX b) $\text{Eb}_{0,05} = 102-104^\circ$.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$: Calc. % : C 76,88 H 9,46
 Tr. : 76,49 9,42.

IR ν C = O 1 705 cm^{-1} et 1 738 cm^{-1} .

Coupage alcaline de la dicétone (XX a).

4/1 000 de mole de (XX a) (825 mg) sont agités sous reflux avec 3,5 cm^3 de solution NaOH à 5 % (excès de 10 %) pendant 6 h. La solution refroidie dans la glace est extraite à l'éther on recueille ainsi environ 100 mg de produit de départ. La phase aqueuse acidifiée à pH 2 par SO_4H_2 étendu est extraite au benzène. On recueille 500 mg de cétone acide (XXX) (huile).

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$: Calc. % : C 69,61 H 8,99
 Tr. : 69,95 8,72.

Masse moléculaire par acidimétrie : 216 pour 224 calculée.

Oxydation par l'hypobromite de sodium du cétone acide (XXX).

350 mg du cétone acide (XXX) précédent sont traités par l'hypobromite de sodium dans les mêmes conditions que la dicétone (X c). On isole 150 mg de diacide $F = 180-181^\circ$ de masse moléculaire 232 (acidimétrie) pour 226 calculée.

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$: Calc. % : C 63,69 H 8,02
 Tr. : 63,51 8,18.

CHAPITRE VI

DÉSHYDROGÉNATIONS DU MÉTHYL-2 ACÉTYL-4 HYDROXY-2 TRICYCLO (6,3,0,0^{3,7}) UNDÉCANE (XIII a).

I. — Déshydrogénation par le sélénium.

La déshydrogénation est opérée en milieu liquide 10 g de cétole (XIII a) solide et 10 g de sélénium sont chauffés progressivement à 300° au bain métallique dans un tube de quartz et on maintient à reflux à cette température par un réfrigérant à air jusqu'à

cessation du dégagement d'hydrogène sélénié (10 à 15 h). Lors du chauffage on note vers 200° l'apparition d'eau que l'on élimine en même temps que l'hydrogène sélénié par barbotage d'un courant d'argon.

Après refroidissement la masse visqueuse et noire est épuisée à l'éther de pétrole, la solution obtenue filtrée, puis chromatographiée sur 100 g d'alumine force I. Par élution à l'éther de pétrole on recueille 1,2 g de diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI), puis 0,9 g de diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a) et enfin 1,5 g de cétone $\beta\gamma$ -éthylénique; le méthylène-5 acétyl-1 ternipentalane-1,3 (XIV a).

Ces trois composés ont été identifiés par comparaison avec les produits correspondants déjà obtenus par déshydratation de (XIII a) par l'acide paratoluène sulfonique. Il n'y a pas de dépression des points de fusion par mélange soit des composés eux-mêmes (X a et XXI) soit des dérivés (d.n.p.h. 2,4 pour XIV a) et les spectres IR et UV sont superposables.

Le reste du produit fixé sur la colonne est constitué uniquement par des résines.

II. — Déshydrogénation par le palladium.

22,2 g de cétole (XIII a) liquide (1/10 mole) et 5 g de charbon palladié à 10 % sont chauffés progressivement dans le même appareil que celui utilisé avec le sélénium pendant que circule un courant de gaz carbonique entraînant l'hydrogène dégagé dans un azotomètre et la vapeur d'eau dans un piège. A 180° s'établit un abondant départ d'eau; on recueille 2,9 g la quantité théorique pour la perte de 1 molécule H_2O par mole de cétole étant 1,8 g. A 325° le liquide refluant se colore brusquement en bleu-violet, on maintient encore le reflux pendant 30 mn, au delà de ce temps l'azulène formé est polymérisé. Après refroidissement le milieu réactionnel est dissous dans l'éther, le charbon palladié filtré et lavé à l'éther. Les phases jointes sont lavées à l'eau, séchées et l'éther est chassé. Le résidu est distillé. On recueille 14 g d'un liquide bleu $Eb_{0,05} = 83-87^\circ$ cristallisant partiellement, puis 4 g de diacétyl-2,2' dicyclopentyle $Eb_{0,05} = 96-98^\circ$ identifié par son point de fusion et son spectre IR.

Le liquide bleu est dissout dans 300 g de cyclohexane et chromatographié sur 400 g d'alumine force I. Par élution au cyclohexane on recueille 4 g de diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI). Après sortie de ce produit l'élution est poursuivie au benzène. On recueille ainsi 2 g d'une huile bleue. En poursuivant l'élution on recueille encore 2,5 g de diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a) et environ 1,5 g de cétone $\beta\gamma$ -éthyléniques (XIV a).

L'huile bleue est dissoute dans 50 cm^3 de tétrachlorure de carbone et la solution obtenue est extraite par 20 cm^3 d'acide sulfurique à 60 %. Lorsque le tétrachlorure est décoloré la solution sulfurique rouge est étendue à 200 cm^3 par l'eau et extraite à l'éther. La solution étherée bleue est lavée au bicarbonate, à l'eau, séchée et distillée. On recueille ainsi 1,7 g d'azulène substitué (XXVI) ou (XXVII).

Le traitement dans les mêmes conditions de 10 g de la forme cristallisée de (XIII a) conduit aux mêmes produits avec des rendements sensiblement identiques.

Diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI).

Le produit impur ($F = 100-107^\circ$) fourni soit par déshydratation du cétole- β en présence d'acide paratoluène sulfonique, soit par déshydrogénation de ce cétole par le sélénium ou le palladium est chromatographié sur gel de silice. L'élution au pentane suivie d'une recristallisation dans le méthanol anhydre donne le produit pur $Eb_{16} = 166-168^\circ$; $F = 107-108^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{18}$: Calc. %: C 90,26 H 9,74
Tr. : 90,19 9,51.

Masse moléculaire par cyroscopie dans le benzène: 190.

IR (cm^{-1}) 2 890-2 826 (TF); 1 471 (F); 1 441 (F); 1 381 (F); 1 325 (F).

Oxydation du diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène en acide mellique. — 2 g du carbure benzénique sont ajoutés par petites portions en 1 h à 35 cm^3 d'acide nitrique à 70 % (61) agité et maintenu à 0°. La réaction est très vive, quand tout le carbure est dissout on chauffe lentement jusqu'à 40°, il se dégage alors des vapeurs nitreuses et la température se maintient à cette valeur sans chauffage. On laisse encore 1 h et distille sous vide l'excès d'acide nitrique. Le résidu noir est lavé à l'eau. Une partie

s'y dissout, le reste résineux insoluble est éliminé. Après distillation sous vide de l'eau il reste un sirop très épais, on ajoute 10 cm^3 de benzène anhydre que l'on distille pour entraîner par azéotropie le plus possible d'eau. Le sirop jaune clair résiduel est lavé à l'éther de pétrole anhydre et abandonné au dessiccateur. Il cristallise peu à peu. Après recristallisation dans le diglyme le solide (900 mg; $Rdt = 25\%$; $F = 286-288^\circ$ (tube scellé) $F = 288-289^\circ$ (microscope) est desséché sous vide.

Analyse $C_{12}H_8O_{12}$: Calc. %: C 42,12 H 1,77 O 56,11
Tr. : 42,24 1,52 56,30.

Afin de préparer un échantillon authentique d'acide mellique 2 g d'hexaméthyl benzène $F = 164-165^\circ$ (*) sont traités dans les conditions précédentes par 35 cm^3 d'acide nitrique à 70 %. On isole l'acide mellique $F = 286-288^\circ$ (tube scellé) qui par mélange avec l'acide préparé ci-dessus ne donne pas de dépression du point de fusion.

Azulène substitué (XVI ou XVII).

Liquide violet $Eb_{0,05} = 85-87^\circ$. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) Tr.: 190, Calc.: 182.

Analyse $C_{14}H_{14}$: Calc. %: C 92,26 H 7,74
Tr. : 92,11 8,04.

Infrarouge (cm^{-1}) 3 020-2 875-1 560-1 455-1 425-1 378-1 324-1 205-1 067-1 013.

Traitement de la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a) par le palladium.

5 g de méthylène-5 acétyl-1 ternipentalane-1,3 (XIV a) sont chauffés progressivement sous argon avec 1,5 g de charbon palladié à 10 % jusqu'à 325°. Il n'apparaît pas de coloration bleue. On laisse à reflux 4 h le liquide refluant étant incolore. Après refroidissement le charbon et l'appareil sont lavés à l'éther. Ce dernier est séché chassé et on distille le produit. On recueille 4 g $Eb_{0,05} = 80-82^\circ$ que l'on traite dans les conditions ordinaires par le réactif T (46). On n'isole pas de fraction non cétonique. La partie cétonique ne donne que 3,2 g de cétone dont les spectres UV et IR et les constantes sont identiques à ceux du produit non traité (XIV a).

Traitement de la dicétone- ϵ (X a) par le palladium.

5 g de dicétone et 1,5 g de charbon palladié à 10 % sont chauffés lentement sous argon. A 300° le produit bout et perd de l'eau. A 320° l'azulène apparaît et le liquide qui reflue se colore en bleu. On laisse encore 20 mn au reflux et après refroidissement on extrait le charbon et l'appareil à l'éther. On récupère 4,5 g de produit noir. La C.P.P.V. sur silicone à 260° permet d'identifier à l'aide d'échantillons authentiques la dicétone (X a) n'ayant pas réagi, la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a) en faible quantité (5 %), le diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XXI) et l'azulène substitué (XVI). Le produit de réaction est alors dissout dans le cyclohexane et chromatographié sur 100 g d'alumine force I. On élue ainsi l'hexahydro as-indacène (XXI) et la dicétone (X a). Par élution au benzène on sort l'anneau violet d'azulène substitué. Le dosage photocolorimétrique à 563 m μ montre qu'il s'est formé moins de 1 % d'azulène substitué. Il reste sur la colonne des polymères non identifiées.

Traitement du diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène par le palladium.

5 g de ce carbure et 1,5 g de charbon palladié à 10 % sont chauffés à reflux à 325° en faisant circuler un courant d'argon. On constate un dégagement d'hydrogène en même temps que le liquide refluant se colore en bleu. Après traitement ordinaire le produit de réaction est chromatographié sur 100 g d'alumine force I. On recueille ainsi 3 g de carbure de départ (60 %) et 600 mg d'azulène substitué (12 %). Il reste sur la colonne des polymères très adsorbés non identifiées.

(*) Fourni par la S^{te} Esso-Standard que nous remercions vivement.

Déshydratation du méthyl-9 acétyl-10 hydroxy-9 dodecahydro-fluorène (XIII c): diméthyl-9,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène.

Le traitement du cétol (XIII c) par le sélénium ou le palladium dans les mêmes conditions que pour (XIII a) ne donne que des polymères dont l'analyse est voisine de celle du méthylène-9 fluorène: C %: 93,85, H %: 5,40 pour C %: 94,33 et H %: 5,67 calculés.

Par contre le carbure obtenu par action de l'acide paratoluène sulfonique sur le même cétol (XIII c) après chromatographie sur gel de silice et recristallisation dans l'alcool est un solide F = 150-152°. Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène) Tr.: 206, Calc.: 214.

Analyse $C_{16}H_{22}$: Calc. %: C 89,65 H 10,35
Tr.: 89,80 10,48.

Infrarouge (cm^{-1}) en solution dans $CHCl_3$ = 2 870-2 800-1 450-1 428-1 375-1 325-1 250-1 140-888.

Diméthyl-9,10 phénanthrène.

1,5 g de diméthyl-9,10 octahydro phénanthrène et 1,5 g de charbon palladié à 10 % sont chauffés sous atmosphère d'argon à 350° pendant 4 h. La masse noire obtenue est extraite au soxhlet par de l'éther de pétrole et la solution chromatographiée sur 40 g de gel de silice. On élue en premier lieu 300 mg de diméthyl-9,10 phénanthrène. Après recristallisation dans l'alcool on trouve pour ce carbure F = 141-142°.

Analyse $C_{16}H_{14}$: Calc. %: C 93,16 H 6,84
Tr.: 93,28 7,07.

L'élution donne ensuite 40 mg de carbure benzénique F = 99-100° identifié comme étant le phénanthrène par ses spectres UV et IR comparés à ceux d'un échantillon authentique.

Traitement du diacétyl-2,2' dicyclopentyle (X a) par l'acide paratoluène sulfonique.

3 g de dicétone (X a) 30 cm^3 de benzène et 45 mg d'acide paratoluène sulfonique sont soumis au reflux dans un appareil de DEAN et STARK pendant 15 h. Après extraction habituelle le produit cristallisé obtenu (2,8 g) est traité par le réactif T (46) dans les conditions ordinaires (ébullition 4 h). La partie non cétonique chromatographiée sur alumine ne renferme pas de diméthyl-4,5 hexahydro-1,2,3,6,7,8 as-indacène (XX) mais seulement le produit de départ (800 mg). La partie cétonique analysée par C.P.P.V. sur silicone à 260° est un mélange du produit de départ avec 5 ou 10 % de cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a).

Traitement de la cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a) par l'acide para toluène sulfonique.

5 g de cétone $\beta\gamma$ -éthylénique (XIV a), 50 cm^3 de benzène et 75 mg d'acide paratoluène sulfonique sont soumis au reflux dans un appareil de DEAN et STARK pendant 15 h. Le produit huileux obtenu est traité par le réactif T (46) dans les conditions habituelles (ébullition 4 h). La partie non cétonique chromatographiée sur 30 g d'alumine force I fournit 900 mg (20 %) de diméthyl-4,5 hexahydro as-indacène (XXI). La partie cétonique distillée donne 3 g de cétone de départ.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1454.
- (2) W. N. PERKIN, *J. chem. Soc.*, 1890, 57, 245.
- (3) H. SCHMIDT, *Ber.*, 1947, pp. 528-533.
- (4) J. WOLINSKY et W. BARKER, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 636.
- (5) J. WIEMANN, M. R. MONOT et J. GARDAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, 245, 1721.
- (6) E. E. BLAISE et A. KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 1910, p. 659; — T. R. MARSHALL et A. W. H. PERKIN, *J. chem. Soc.*, 1890, 57, 241.
- (7) M. KOLOBIELSKI et J. WIEMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, 233, 291.
- (8) Y. R. NAVES et P. ARDISIO, *Bull. Soc. chim.*, 1950, p. 798.
- (9) F. H. STROSS, J. M. MONGER et H. de VAN FINCH, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1627.
- (10) R. PASTERNAK, *Helv. chim. Acta.*, 1948, 31, 753.
- (11) J. WIEMANN et R. NAHUM, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, 238, 2091.
- (12) M. KOLOBIELSKI, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, 237, 1718.
- (13) J. WIEMANN et M^{me} SA LE THI THUAN, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 199.
- (14) J. WIEMANN, P. F. CASALS, N. THOAI et N. LEFEBVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 394.
- (15) a) J. WIEMANN et P. F. CASALS, *Bull. Soc. chim.*, 1950, p. 1766; — b) J. WIEMANN et P. F. CASALS, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, 250, 2901.
- (16) Résumé dans *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 45.
- (17) a) C. D. NENITZESCU et coll., *Ann. Chem.*, 1931, 491, 189; *Ber.*, 1932, 65, 808, 1451; — b) G. WASH et coll., *J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2975.
- (18) M. KOLOBIELSKI, *Ann. Chim.*, 1955, 10, 271.
- (19) C. HARRIES et KAISER, *Ber.*, 1898, 31, 1806.
- (20) M. R. MONOT, *Thèse*, Paris, 1960.
- (21) G. DESSEIGNE, *Bull. Soc. chim.*, 1945, 12, 967.
- (22) a) H. WIELAND et DANE, *Z. physiol. Chem.*, 1932, 210, 268; — b) L. RUZICKA, *Helv. chim. Acta.*, 1933, 16, 216.
- (23) VOCKE, *Ann. Chem.*, 1934, 508, 1.
- (24) R. P. LINSTEAD et J. WALPOLE, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 850.
- (25) R. P. LINSTEAD et W. E. DOERING, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 1991-2003-2006-2009.
- (26) S. B. DAVIS, W. E. DOERING, P. LEVINE et R. P. LINSTEAD, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 1423.
- (27) B. A. BULL et R. C. FUSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 736.
- (28) D. H. R. BARTON, *J. chem. Soc.*, 1953, p. 1027.
- (29) H. D. ORLOFF, *Chem. Rev.*, 1954, 54, 347.
- (30) G. V. D. TIERS, *J. phys. Chem.*, 1958, 62, 1151.
- (31) L. M. JACKMAN, *Applications of N.M.R. Spectroscopy in org. Chemistry*, Pergamon Press Inc. New York, 1959.
- (32) H. CONROY, in « Advances in Organic Chemistry » Intersciences Publishers, New York, vol. 2 p. 287.
- (33) a) R. V. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN et W. G. SCHNEIDER, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 1005; — b) R. V. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN et W. G. SCHNEIDER, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 6098; — c) R. V. LEMIEUX, R. K. KULLNIG et R. Y. MOIR, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 2237.
- (34) J. A. POPE, *Proc. roy. Soc.*, 1957, A 239, 550.
- (35) M^{me} CHARPENTIER-MORIZE, *Ann. Chim.*, 1960, p. 601.
- (36) G. D. JOHNSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 73, 5888.
- (37) E. A. BRAUDE et C. J. TIMMONS, *J. chem. Soc.*, 1953, p. 3131.
- (38) L. A. JONES, C. K. HANCOCK et R. B. SELIGMAN, *J. org. Chem.*, 1961, 26, 228.
- (39) D. J. CRAM et F. A. ABD. ELHAFEZ, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, 5828.
- (40) D. J. CRAM et F. D. GREENE, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, 75, 6005.
- (41) A. SOLTYS, *Mikrochemie*, 1936, 20, 107.
- (42) M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley et Sons, 1956, p. 233.
- (43) a) J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER et R. SPITZER, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 2483; — b) K. S. PITZER et W. E. DONATH, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 3213; — c) C. G. LEFÈVRE et R. J. W. LEFÈVRE, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2340.
- (44) P. MARONI, *Thèse*, Paris, 1958, p. 48.
- (45) a) W. B. MONIZ, *Thèse*, Ph.D. Pennsylvania State University, 1960; — b) W. B. MONIZ et J. A. DIXON, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1671.
- (46) A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. chim. Acta*, 1936, 19, 1095.
- (47) J. WIEMANN et M^{me} M. JON, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 937.
- (48) N. THOAI et J. WIEMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 212.
- (49) R. LUFT, *Ann. chim.*, 1959, p. 752.
- (50) J. E. DUBOIS et R. LUFT, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 1155.
- (51) J. C. SPECK et A. A. FORIST, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 4659.
- (52) P. VON RAGUE SCHLEYER, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1368.
- (53) a) H. F. GRAY, R. S. RASMUSSEN et D. D. TUNNICLIFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, 69, 1630; — b) E. A. ALPEN, W. D. KUMLER et L. A. STRAIT, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, 72, 4558; — c) R. C. COCKSON et N. S. WARIYAR, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 2302.

- (54) L. RUZICKA et coll., *Helv. chim. Acta*, 1946, **29**, 210.
 (55) C. R. HAUSER, F. W. SWAMER et B. I. RINGLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 4023.
 (56) H. WIELAND et O. PROBST, *Ann. Chem.*, 1937, **530**, 274; — *b*) W. S. WADSWORTH et W. D. EMMONS, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 1733.
 (57) A. PULLMAN et G. BERTHIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 717.
 (58) *a*) E. D. BERGMAN in D. GINSBURG, « *non benzenoid Aromatic Compounds*, » Intersciences Publishers Ltd London, 1959, p. 141; — *b*) Seminars of M.I.T. 2^e semestre, 1959-1960, p. 357.
 (59) V. R. SKVARCHENKO, R. Y. LEVINA et O. Y. OKHLOBYSTIN, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1954, **99**, 789.
 (60) H. RAPOPORT et G. SMOLINSKY, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 5831.
 (61) W. R. NES et E. MOSETTIG, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3686.
 (62) J. BURAWOY, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1177.
 (63) *a*) POMMER, *Angew. Chem.*, 1950, **62**, 281; — *b*) M. GORDON, *Chem. Rev.*, 1952, **50**, 127.
 (64) H. MEERWEIN, *Ann. Chem.*, 1912, **396**, 200.
 (65) *a*) E. HARDEGGER et C. SCHOLZ, *Helv. chim. Acta.*, 1945, **28**, 1355; — *b*) M. DVOLAITZKY, L. MAMLOK et J. JACQUES, *Tetrahedron letters*, 1959, **21**, 10; — *c*) M. DVOLAITZKY et J. JACQUES, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1336.
 (66) M. DVOLAITZKY, J. CANCEILL, A. M. GIROUD et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 1031.
 (67) W. S. RAPSON et R. ROBINSON, *J. chem. Soc.*, 1935, p. 1285.
 (68) G. MARTIN, *Ann. Chim.*, 1959, p. 549.
 (69) W. M. SCHUBERT et W. A. SWEENEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 2297.
 (70) E. EARL ROYALS et C. M. HENDRY, *J. org. Chem.*, 1950, **15**, 1147.
 (71) R. Y. LEVINA, *J. appl. Chem. (U.R.S.S.)*, 1936, **2**, 1299.
 (72) *a*) E. A. BRAUDE et E. R. JONES, *J. chem. Soc.*, 1945, p. 498; — *b*) E. A. BRAUDE et E. R. JONES, *J. chem. Soc.*, 1949, 607, 1890.
 (73) C. D. NENITZESCU et I. P. CANTUNIARI, *Ber.*, 1932, **65**, 810.
 (74) R. L. SCHRINER et R. C. FUSON, *The systematic identification of organic Compounds*, 4^e édition, J. WILEY, New York, 1956, p. 129.
 (75) K. J. MORGAN, J. BARDWELL et C. F. CULLIS, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 3190.
 (76) P. NAU, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 246.
 (77) J. H. YOE et L. C. REID, *Ind. engng Chem. (Anal. édition)*, 1941, **13**, 238.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Fluorescence des molécules organiques* ».

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 mai 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. ROCHE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).
